

(19) European Patent Office

(11) Publication Number: **0 057 839**

A 1

(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application Number: 82100430.6 (51) Int. Cl.³: C 08 L 75/04
C 08 G 18/08, C 08 G 18/42
(22) Date of Application: 22 January 82 C 08 G 18/48, C 08 J 3/02
B 01 J 13/00, A 01 N 25/18
A 61 K 7/32, A 61 K 7/40
B 27 K 3/14, B 29 C 1/02

(30) Priority: 3 February 81 DE 3103499 03 February 81 DE 3103500	(71) Applicant: BAYER AG Patent, Trademark, and Licensing Division D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)
(43) Date of Publication: 18 August 82 Official Gazette 82/33	(72) Inventor: Schäpel, Dietmar, Dr. Johanniterstrasse 15 D-5000 Cologne 80 (DE)
(84) Designated Contracting States: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE	

(54) Gel masses, containing active substances where appropriate, based on a polyurethane matrix and high molecular weight polyols, method for producing same, and use of same

(57) The invention relates to largely anhydrous gel masses, containing active substances where appropriate, with depot action where appropriate, comprising a polyurethane matrix and high molecular weight polyols as dispersion agent and, where appropriate, active substances, a method for producing the gel masses, in the presence of the active substances where appropriate. Biocides, pharmaceuticals, ethereal oils, scents, dyes, detergents, preservatives, lubricants, anti-static agents, and other substances can be used as active substances. Also described is the use of the gel masses as casting or filling masses, as well as active-substance carriers with depot effect.

The method is characterized in that e

- a) one or more di- and/or polyisocyanates
- b) one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight of between 1,000 and 12,000 and an OH number between 20 and 112,
- c) 0.1 to 50 wt. % of active substances, relative to a - e,
- where appropriate
- d) catalysts for the reaction between isocyanate and hydroxyl groups, and
- where appropriate
- e) fillers and additives, known per se from polyurethane chemistry,
- are caused to react

whereby the isocyanate value is between 15 and 60, the product of the functionalities of polyurethane-forming components is at least 5.2, and the polyhydroxyl compounds are largely free of hydroxyl compounds with a molecular weight less than 800.

EP 82 10 0430.6

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			EP 82107009.1
Category	Citation of Document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim number	CLASSIFICATION OF APPLICATION (Int. Cl. ³)
A	EP-A1-0 016 652 (M.P. EMBREY et. al.) * Claims 1, 5, 6, 8, 19 *	1, 4, 7, 10	C 08 L 75/04 C 08 G 18/08 C 08 G 18/42 C 08 G 18/48 C 08 J 3/02 B 01 J 13/00
A	DE-C-1 168 075 (BAYER AG) * Column 2, line 28 through column 3, line 11 *	1	A 01 N 25/18 A 61 K 7/32 A 61 K 7/40 B 27 K 3/14 B 29 C 1/02 C 11 D 17/04
A	DE-A1-2 754 242 (T. FUKUOKA) * Claims 1, 3, 4, 7, 10; Page 13, paragraph 2; Page 16, paragraph 1; Page 22, paragraph 2 *	4, 7, 10	
D, A	DE-A1-2 347 299 (BAYER AG) --		
			FIELDS SEARCHED (Int. Cl. ³)
			A 01 N 25/18 A 61 K 9/52 B 01 J 13/00 B 27 K 3/14 B 29 C 13/00 C 08 G 18/08 C 08 G 18/10 C 08 G 18/40 C 08 G 18/48 C 08 J 3/02 C 08 L 75/04 C 08 L 75/08
			CATEGORY OF CITED DOCUMENTS
			X: Of particular relevance Y: Of particular importance in conjunction with another publication from the same category A: Technological background O: Disclosure not made in writing P: Document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed T: Document cited to understand the principle or theory underlying the invention E: Earlier document but published on or after the international filing date D: Document introduced in the application L: Document introduced for other reasons
X	This Search Report was prepared for all claims.		&: Document member of the same patent family, concurring document
Search Location Berlin		Search Closing Date 30 April 1982	Examiner WIBMER

(19) European Patent Office

(11) Publication Number: 0 057 839

A 1

(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

- (21) Application Number: 82100430.6 (51) Int. Cl.³: C 08 L 75/04
C 08 G 18/08, C 08 G 18/42
(22) Date of Application: 22 January 82 C 08 G 18/48, C 08 J 3/02
B 01 J 13/00, A 01 N 25/18
A 61 K 7/32, A 61 K 7/40
B 27 K 3/14, B 29 C 1/02

(30) Priority: 3 February 81 DE 3103499 03 February 81 DE 3103500	(71) Applicant: BAYER AG Patent, Trademark, and Licensing Division D-5090 Leverkusen I, Bayerwerk (DE)
(43) Date of Publication: 18 August 82 Official Gazette 82/33	(72) Inventor: Schäpel, Dietmar, Dr. Johanniterstrasse 15 D-5000 Cologne 80 (DE)
(84) Designated Contracting States: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE	

(54) Gel masses, containing active substances where appropriate, based on a polyurethane matrix and high molecular weight polyols, method for producing same, and use of same

(57) The invention relates to largely anhydrous gel masses, containing active substances where appropriate, with depot action where appropriate, comprising a polyurethane matrix and high molecular weight polyols as dispersion agent and, where appropriate, active substances, a method for producing the gel masses, in the presence of the active substances where appropriate. Biocides, pharmaceuticals, ethereal oils, scents, dyes, detergents, preservatives, lubricants, anti-static agents, and other substances can be used as active substances. Also described is the use of the gel masses as casting or filling masses, as well as active-substance carriers with depot effect.

The method is characterized in that

- a) one or more di- and/or polyisocyanates
- b) one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight of between 1,000 and 12,000 and an OH number between 20 and 112
- c) 0.1 to 50 wt. % of active substances, relative to a – e,
where appropriate
- d) catalysts for the reaction between isocyanate and hydroxyl groups, and
where appropriate
- e) fillers and additives, known per se from polyurethane chemistry,
are caused to react,

whereby the isocyanate value is between 15 and 60, the product of the functionalities of polyurethane-forming components is at least 5.2, and the polyhydroxyl compounds are largely free of hydroxyl compounds with a molecular weight less than 800.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk
OER/bc/c

Patents, Trademarks, and Licensing Division

Gel masses, containing active substances where appropriate, based on a polyurethane matrix and high molecular weight polyols, method for producing same, and use of same

The invention relates to anhydrous gel masses, gel masses with depot action containing active substances where appropriate, comprising a polyurethane matrix and high molecular weight polyols as dispersion agent and, where appropriate, active substances, and to a method for producing the gel masses, where appropriate in the presence of active substances. Biocides, pharmaceuticals, ethereal oils, scents, dyes, detergents, preservatives, lubricants, anti-static agents, and other substances can be used as active substances. The gel masses can be used as casting or filling masses, or as active-substance formed pieces with depot effect of the active substances.

Aqueous gels have been used for years in many technical fields (e.g., see R.L. Whistler, Industrial Gums, Academic Press, Inc., New York, 1973, and DE-AS 2 347 299). One particularly interesting property of gels is that they have a high degree of

Le A 20 843 -- Foreign

molding accuracy. This is used to copy mold bodies. The body to be copied is cast with the gel-forming mass. The mold body is removed once the gel has formed. A gel mold is obtained, the hollow space of which corresponds to the volume of the mold body. In the field of dentistry, for instance, an agar-agar gel is used for the copying mass. However, such materials have a number of disadvantages:

- a) the gelling process takes a long time and must therefore take place under specific conditions;
- b) the elasticity of the gel is not high enough for removing thin ridges and undercuts;
- c) dimensional stability is not satisfactory – when the gel mold is stored in the open, water evaporation causes a change in the proportions after just a very short period of time.

Anhydrous molding masses, e.g., silicone based, are also known. They are produced in that a prepolymer is mixed with a small quantity of cross-linking agent. The model to be molded is cast with this reaction mixture and removed after the mixture has hardened. A mold with a hollow space is obtained in which casts of the model can then be produced. However, anhydrous mold masses have the following disadvantages:

- a) the viscosity is too high for molding very fine depressions and undercuts in the surface of the model; and,
- b) reaction times are too long -- the mold shrinks too much when the reaction time is shortened by increasing the cross-linking agent.

Gel masses containing active substances with depot action in which the active substances are given off into the surrounding medium over a period of weeks to months are known for instance from US patent 3 822 238 and 3 975 350. Furthermore known from DE-OS 25 21 265 is the production of aqueous and/or alcohol-containing polyurethane polyurea gels in the presence of scents. Carrier materials based on aqueous gels are described that can contain a wide variety of agents, e.g., pharmaceuticals, biocides, or scents. However, such aqueous gels have the disadvantage that many agents, e.g., biocides, can be broken down relatively rapidly by the presence of the water and thus the period of efficacy for these gels, that is, the depot action, is severely curtailed.. It is also known that active substances can be incorporated in massive and/or foamed high-molecular-weight polyurethanes (Swiss Patent 289 915). However, such high molecular weight polyurethanes have the disadvantage that a high proportion of the incorporated liquid agents remains in the polyurethane as a result of the high molecular weight structure through and/or excessive proportion of hard material in the polyurethane, and thus is not available for the depot action. Solid active agents can only be used in a limited capacity; non-volatile solid substances do not migrate out and slightly volatile solid agents can only diffuse out for a very short period of time and in a very small quantity.

Novel gels based on polyols have been found that have high molding accuracy without being burdened with the aforementioned disadvantages. The gels are obtained in that one or more polyfunctional, high molecular weight polyols are reacted in the presence of catalysts and, where

appropriate, fillers and additives with a quantity of organic di- and/or polyisocyanates such that the result is an isocyanate value of approximately 15 – 60. In the following, “isocyanate value” shall be understood to mean the equivalence ratio $(\text{NCO}/\text{OH}) \times 100$.

As has been found, inventive elastic gels that are constructed from a covalently cross-linked polyurethane matrix and one or more polyols bonded securely therein (that is, with no risk of interfering bleeding) only result in accordance with the invention if the isocyanate and/or polyol components reacting with one another have a certain minimum functionality and if the polyol or polyols are largely free of portions with an OH number of greater than 112 or with a molecular weight less than 800, preferably less than 1000.

Surprisingly, it has also been found that gel masses with improved depot action, more uniform active substance release, higher active substance concentration, good stability of active substance additives, and good active substance migration capability are obtained when active substances are dissolved or dispersed as additives during the PU-forming reaction in high molecular weight polyols and di- and/or polyisocyanates, catalysts, and, where appropriate, conventional additives are added, whereby the requirements that will be cited in the following must be observed.

The advantages of the novel gel masses are that in the only partially cross-linked polyurethane matrix there is a higher portion of high molecular weight polyols that makes possible and controls the migration and release of the active substance to the outside.

The gels containing active substances where appropriate are obtained in that one or more high functional, high molecular weight polyols, where appropriate in the presence of the active substances and where appropriate in the presence of catalysts and conventional fillers and additives for polyurethanes, are reacted with a quantity of organic di- and/or polyisocyanates such that the result is an isocyanate value of approximately 15 to 60, preferably 20 to 55, especially preferred 25 to 45. In the following, “isocyanate value” shall be understood to mean the equivalence ratio $(\text{NCO}/\text{OH}) \times 100$.

As has been found, inventive elastic gels with sufficient dimensional stability that are made from a covalently cross-linked polyurethane matrix

and one or more polyols bonded securely therein (that is, with no risk of interfering bleeding) only result in accordance with the invention if the isocyanate and polyol components reacting with one another have a certain minimum functionality, are polyfunctional, and if the polyols are largely free of portions with a molecular weight less than 800, preferably less than 1000.

The subject of the invention is thus anhydrous gels containing active substances where appropriate, comprising

- (1) 15 – 62 wt. %, preferably 20 – 57 wt. %, especially preferred 25 – 47 wt. %, relative to the sum of (1) and (2), of a high molecular weight matrix, and
- (2) 85 – 38 wt. %, preferably 80 – 43 wt. %, especially preferred 75 – 53 wt. %, relative to the sum of (1) and (2), of a liquid dispersion agent bonded securely in the matrix by secondary valence bonds, and, where appropriate,
- (3) 0 – 100 wt. %, relative to the sum of (1) and (2), of fillers and/or additives, and where appropriate catalysts for the polyurethane-forming reaction,

characterized in that

- a) the high molecular weight matrix is a covalently cross-linked polyurethane, and,
- b) the liquid dispersion agent comprises one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight between 1,000 and 12,000, preferably between 1700 and 6000, and an OH value between 20 and 112, preferably between 28 and 84, especially preferred between 30 and 56, whereby the dispersion agent essentially contains no hydroxyl compounds with a molecular weight less than 800, preferably none less than 1000, and
- c) where appropriate 0.1 to 50 wt. %, preferably 0.5 to 35 wt. %, especially preferred 0.75 to 25 wt. %, of active substances are contained as additives in the gel mass containing active substances.

Preferred are such gels of the above composition, characterized in that they comprise 20 to 57 wt. % of the high molecular weight matrix and 80 to 43 wt. % of the liquid dispersion agent and in that the high molecular weight matrix is a reaction product from one or more polyisocyanates and one or more polyhydroxyl compounds and one or more polyhydroxyl compounds [sic] with a molecular weight between 1,000 and 12,000 and an OH value between 20 and 112, whereby the product of NCO functionality of the polyisocyanates and OH functionality of the polyhydroxyl compounds is at least 5.2.

The preferred gels are also characterized in that the liquid dispersion agent is one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight of 1700 to 6000 and an OH value of 28 to 84, whereby the gels are additionally characterized in that they contain actives substances from the group: biocides, pharmaceuticals, natural substances such as ethereal oils, scents, dyes, detergents, and cleaning aids, stamp and printing inks, preservatives, lubricants and anti-static agents, cleaning agents, anti-fouling agents and wood protectants, plant fertilizers, fresh-keeping agents, and growth regulators.

As mentioned in the foregoing, the inventive gels can be produced in a surprisingly simple manner by directly reacting polyisocyanates with the cited high molecular weight polyhydroxyl compounds, where appropriate in the presence of the active substances, in an isocyanate value range of approx. 15 to 60, preferably 20 to 45, especially preferred 25 to 40, provided the polyurethane-forming components (polyisocyanates and polyhydroxyl compounds) are polyfunctional together, that is, provided the product of isocyanate functionality and (as to be calculated as described on page 9) polyol functionality greater than 5.2, preferably ≥ 6.2 , especially preferred ≥ 8 , that is, in that for instance one or more, more than bifunctional components are used in the polyurethane-forming reaction. Otherwise no gels result from the covalently cross-linked polyurethane matrix and unreacted polyols, rather, the liquid OH prepolymers result from polyurethane chemistry that is known per se.

In general the polyurethane-forming components must be more higher functional the lower the isocyanate value is, whereby the polyol used can have primary and/or secondary OH groups. In the case of the use of mixtures of polyols with primary and secondary OH groups, care must be taken that the primary hydroxyl compounds preferably react with the isocyanate components so that “functionality of the polyol components” then should largely be understood to be the OH functionality of the primary polyol. However, for calculating the isocyanate value, in the sense of the present invention the total quantity of polyol components should be used.

During the production of the polyurethane matrix, the product of isocyanate functionality, and, as described above, polyol functionality to be calculated should be at least 5.2, preferably at least 6.2, especially at least 8, especially preferred at least 10.

For instance, a functionality product of 5.2 is attained in the inventive uppermost value range of approx. 60 when a polyol component with the functionality of 2.6 and a diisocyanate are used.

In the case of an isocyanate value of 50 and pure primary and secondary polyol components, the product of functionalities should be at least 6.2, preferably 8;

in the case of an isocyanate value of 30 and pure primary or secondary polyol components, it should be at least 9, preferably 10. More specific information in this regard can be found in the exemplary embodiments.

The subject of the invention is also a method for producing largely anhydrous gel masses, containing active substances where appropriate, characterized in that

- a) one or more di- and/or polyisocyanates
- b) one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight of between 1,000 and 12,000 and an OH number between 20 and 112,
- c) 0.1 to 50 wt. % of active substances, where appropriate,
- d) catalysts for the reaction between isocyanate and hydroxyl groups, where appropriate, and,
- e) fillers and additives, known per se from polyurethane chemistry, where appropriate,

whereby the isocyanate value is between 15 and 50,

the product of the functionalities of the polyurethane-forming components is at least 5.2, and,

the polyhydroxyl compounds are largely free of hydroxyl compounds with a molecular weight less than 800 are caused to react.

One preferred method is characterized in that the polyhydroxyl compounds have a molecular weight between 1700 and 6000, the product of the functionalities of the polyurethane-forming components is at least 6.2, and in that where appropriate 0.5 to 35 wt. % of active substances are used dissolved or dispersed in polyol compounds.

This method is characterized in that active substances from the group of biocides, pharmaceuticals, natural substances such as ethereal oils, scents, dyes, detergents, and cleaning aids, stamp and printing inks, preservatives, lubricants and anti-static agents, cleaning agents, anti-fouling agents and wood protectants, plant fertilizers, fresh-keeping agents, and growth regulators are used that are free of reactive groups that react under the conditions of gel formation largely or completely with setting.

The consistency of the inventive gels can be between a gelled- or gelatin-like condition and a more or less highly elastic condition. As is explained in the exemplary embodiments, this broad range is covered with the variation of isocyanate value and functionality of the initial components.

It is particularly surprising that the inventive gels are extraordinarily stable. No phase break occurs even after

long periods of storage. The polyol dispersion agent is therefore held very securely in the gel. By suitably selecting the mixing partner, gels can be obtained in which the dispersion agent is not released even at temperatures of 50 to 100 °C. As a result of the insolubility in dimethyl formamide, it can be assumed that the polymer chains in the inventive gels are at least partially covalently cross-linked, while the residual part of the polymer chains or of the free polyols is bonded via secondary valence bonds or mechanical interactions. It appears very surprising that, even after the reaction with polyisocyanates, apparently a majority of the polyols is still present without polyurethane formation in the polyurethane matrix, since it can be extracted, for instance, as such.

As stated, in addition to their function as structural components for the polyurethane matrix, the polyol or polyols also where appropriate satisfy the role of dispersion agent, which plays a significant role for solubility, migration, and release of the active substances from the gel.

The high molecular weight polyols to be used in accordance with the invention are preferably those known per se in polyurethane chemistry, polyhydroxyl-polyester, -polyether, -polythioether, -polyacetals, -polycarbonates, or -polyesteramides that are liquid at room temperature or slightly above, in the above-cited molecular weight range, OH value range, and OH functionality.

The polyesters that have hydroxyl groups and that come under consideration are for instance reaction products of polyvalent, preferably divalent and where appropriate additionally trivalent and tetravalent alcohols with polyvalent, preferably divalent carboxylic acids. Instead of the free polycarboxylic acids, appropriate polycarboxylic acid anhydrides or appropriate polycarboxylic acid esters of low alcohols or mixtures thereof can be used to produce the polyester. The polycarboxylic acids can be aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, and/or heterocyclic in nature and where appropriate can be substituted and/or unsaturated, for instance by halogen atoms.

Examples of such polycarboxylic acids and derivatives thereof are: adipic acid, sebacic acid, phthalic acid, phthalic anhydride, tetrahydro- or hexahydrophthalic anhydride, isophthalic acid, trimellitic acid, maleic anhydride, di- and trimerized unsaturated fatty acids, terephthalic acid dimethyl ester, and terephthalic acid-bis-glycol ester.

Polyvalent alcohols that come under consideration are for instance ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol and/or 2,3-butanediol, 1,6-hexanediol-1,6, neopentyl glycol, 1,4-bis-hydroxy methylcyclohexane, 2-methyl-1,3-propanediol, glycerine, trimethylolpropane, 1,2,6-hexanetriol-1,2,6, pentaerythritol, quinitol [cyclohexane-1/4-diol], mannitol, and sorbitol, formite, ***methyl glycoside, furthermore di-, tri-, tetra- and higher polyethylene-, polypropylene-, and polybutylene glycols.

The polyesters can have proportional terminal carboxylic groups. Polyesters made of lactones can also be used, e.g., γ -caprolactone or hydroxycarboxylic acids, e.g., γ -hydroxycaproic acid.

Other polyethers that come under consideration and that have at least 2 hydroxyl groups, as a rule 2 to 8 hydroxyl groups, preferably 2 to 3 hydroxyl groups, are those of a type known per se and are produced for instance through self-polymerization of epoxides such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, tetrahydrofuran, styrene oxide, or epichlorohydrin, e.g., in the presence of Lewis catalysts, or by addition of these epoxides, preferably ethylene oxide and propylene oxide, where appropriate in the mixture or one after the other, to starting components with reactable hydrogen atoms such as water, alcohols, ammonia, or amines, e.g., ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, dimethylolpropane, glycerine, sorbite, sucrose, formite, or formose, 4,4'-dihydroxy diphenylpropane, aniline, ethylene diamine, or ethanolamine.

Polythioethers, polybutadiene, polyacetals, polycarbonates, and polyesteramides having OH groups are also starting products that can be used. Also suitable are polyhydroxyl compounds that already contain urethane and/or urea groups and where appropriate modified natural polyols such as ricinus oil.

In accordance with the invention, where appropriate polyhydroxyl compounds can also be used in which high molecular weight polyadducts or polycondensates or polymers are contained in finely dispersed or dissolved form. Such polyhydroxyl compounds are obtained for instance when polyaddition reactions (e.g., reactions between

polyisocyanates and amino-functional compounds) or polycondensation reactions (e.g., between formaldehyde and phenols and/or amines) are permitted to occur in situ in the above cited compounds that have hydroxyl groups.

Also suitable for the inventive method are the polyhydroxyl compounds modified by vinyl polymers such as are obtained, for instance, by the polymerization of styrene and/or acrylonitrile in the presence of polyethers or polycarbonate polyols.

Representatives of the cited high molecular weight polyhydroxyl compounds to be used are for instance listed in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", published by Saunders – Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Volume 1, 1962, pages 32 – 42 and pages 44 - 54, and Volume II, 1964, pages 5 – 6 and 198 – 199, and in the Kunststoff-Handbuch, Volume VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966, e.g., on pages 45 through 71, and in DE-OS 29 20 501, page 17 through page 24. Naturally mixtures of the aforesaid compounds, e.g., mixtures of polyethers and polyesters can be used.

Preferably used inventively are the polyhydroxy-polyethers, known per se in polyurethane chemistry, of the type cited with 2 to 6, especially preferred with approximately 2 to 3 hydroxyl groups from the molecule and a randomly

or segmentally incorporated ethylene oxide content of at least 10 wt. %, preferably more than 15, especially preferred with at least 20 wt. %, as high molecular weight polyols. Very specially preferred are polypropylene ether polyols with at least 20 wt. % ethylene oxide in which at least 15 wt. % of the OH terminal groups are primary hydroxyl groups.

The content of polyols in the gel-forming mixture to be used inventively is approximately 80 – 99 wt. %, preferably about 85 to 98 wt. %, relative to the total weight of the gel-forming mixture of initial polyurethane components.

The organic di- and/or polyisocyanates to be used in the inventive gels are the aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic, aromatic, and heterocyclic di- or polyisocyanates, known per se in polyurethane chemistry, as described for instance by W. Siefken in Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, pages 75 through 136, whereby the diisocyanates can be used as monomers or in a modified manner, e.g., biuretized, allophanatized, carbodiimidized, trimerized, or polyol-modified.

These can be cited for instance: 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,12-dodecane diisocyanate, furthermore cyclobutane 1,3-

diisocyanate, cyclohexane 1,3- and -1,4-diisocyanate, and any mixtures of these positional place isomers and/or stereo isomers, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexane, 2,4- and/or 2,6-hexahydrotoluene diisocyanate, hexahydro-1,3- and/or -1,4- phenylene-diisocyanate, perhydro-2,4'- and/or -4,4'-diphenylmethane diisocyanate, and any mixtures of these positional place isomers and/or stereo isomers, furthermore 1,3- and 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate, diphenylmethane-2,4'- and/or -4,4'-diisocyanate, and any mixtures of their isomers, and naphthylene 1,5-diisocyanate.

Furthermore coming under consideration for instance: triphenylmethane 4,4',4''-triisocyanate, polyphenyl-polymethylene polyisocyanates such as are obtained by aniline formaldehyde condensation and subsequent phosgenation, m- and p-isocyanatophenylsulfonyl isocyanates, perchlorinated aryl polyisocyanates, polyisocyanates containing carbodiimide groups, norbornane diisocyanates, polyisocyanates containing allophanate groups, polyisocyanates containing isocyanurate groups, polyisocyanates containing urethane groups, polyisocyanates containing acylated urea groups, polyisocyanates containing biuret groups, polyisocyanates prepared by telomerization reactions, polyisocyanates containing ester groups, reaction products of the above-mentioned isocyanates with acetals and polyisocyanates containing polymeric fatty acids. These polyisocyanates that are suitable for the reaction are described in detail in DE-OS 29 20 501, page 13, line 13, through page 16,

line 2. Preferred aromatic di- and triisocyanates are 2,4- and/or 2,6-toluene diisocyanate, and 4,4'- and/or 2,4'-diphenylmethane diisocyanate and its modified types and multifunctional derivatives or trimerization products produced with tri- and tetrafunctional polyols.

Preferred polyisocyanates are for instance 1,6-hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, methylcyclohexane-2,4- and/or -2,6-diisocyanate, dicyclohexylmethane-2,4'- and/or -4,4'-diisocyanates and their biuretized or trimerized polyfunctional derivatives.

All of the above-cited di- and/or polyisocyanates can also be used in any mixtures.

The content of di- and/or polyisocyanates in the gel-forming mixtures made of polyols and polyisocyanates is approx. 1 to 20 wt. %, preferably 2 to 15 wt. %, relative to the total weight of the mixture.

The catalysts that are used for gel formation for the reaction between hydroxyl and isocyanate groups are preferably of the type known per se in polyurethane chemistry, e.g., tertiary amines such as triethylamine, N-tetramethylethylenediamine, [Editor's note: Sic. Properly: N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine] 1,4-diaza-bicyclo-(2,2,2)-octane, N,N-dimethylbenzylamine, N-methyl-N'-dimethylaminoethyl-

piperazine, dimethyl-diethylene-triamine, or even Mannich bases as catalysts, known per se, of secondary amines such as known Mannich bases from secondary amines, such as dimethylamine, and aldehydes (formaldehyde) or ketones (acetone) and phenols, known as catalysts, furthermore sila-amines with carbon-silicon bonds, such as 2,2,4-trimethyl-2-silamorpholine and 1,3-diethylaminomethyl-tetramethyl-di-siloxane. In accordance with the invention, organic metal compounds, in particular organic tin compounds, can be used as catalysts, such as tin(II) acetate, tin(II) ethyl hexoate [Editor's note: Sic; presumably ethyl hexanoate], and tin(IV) compounds, for example dibutyltin oxide, dibutyltin dilaurate, dibutyltin maleate. Additional suitable catalysts are described in DE-OS 29 20 501 on page 29, line 5, through page 31, line 25.

The catalysts are preferably used in a quantity between 0.05 and 10 wt. % relative to the total weight of the gel. Naturally all catalysts can be used as mixtures.

For example, the following substances or groups of substances can be used for active substances to be used as additives where appropriate:

1. Biocides, such as e.g., bactericides, fungicides, algicides, herbicides, virusides, larvicides, nematocides, ectoparasiticides such as tickicides or insecticides.

2. Pharmaceuticals and/or skin-care and skin-protecting agents, such as for instance antimycotics, anti-allergic agents, anti-rheumatic agents, antiseptics, local anesthetics, circulatory stimulants, preparations for varicose veins, wound treatment agents, anti-pruritic agents and dermatological agents; furthermore agents containing moisture, substances that absorb UV rays, bacteriostatics, cosmetics, and deodorizing substances such as halogenated phenols or salicylic acid derivatives or disinfecting substances.
3. Natural actives substances, such as ethereal oils, e.g., eucalyptus oil, menthol oil, attractants (pheromones), vitamins, or enzymes.
4. Scents, natural or synthetic, including ethereal oils, perfumes, or scents made of known odorous individual components or compositions, such as anise oil, bergamot oil, camphor oil, clove oil, lemon grass oil, lavender oil, peppermint oil, rose oil, or cinnamon oil; DE-OS 25 21 265 lists additional suitable components.
5. Stamp inks and block inks, including substances that obliterate inks and crayons.
6. Cleaning and maintenance agents for leather and artificial fabrics, e.g., where appropriate colored laundry, spot-removing agents.

7. Preservatives, e.g., antioxidants such as dodecylgallate or tert.-butyl-substituted phenols, UV absorbers, agents protecting against light, anti-static agents such as ethoxylated alkylphenol and preservatives.
8. Plant fertilizers such as inorganic salt mixtures, furthermore fresh-keeping agents, and growth regulators.
9. Anti-fouling agents and wood protectants: e.g., powders of copper, mercury, or tin compounds, as well as pentachlorophenols and dinitrophenols.
10. Detergents and laundry aids, such as alkyl aryl sulfonates, fatty alcohol sulfates, fatty alcohol ethylene oxide adducts, soft rinse agents, formed rinse agents, anti-foaming agents, and brighteners.
11. Photo-hardenable mixtures.

The content of active substances in the inventive gel masses is 0.1 to 50 wt. %, preferably 0.5 to 35 wt. %, and especially 0.75 to 25 wt. %, relative to the total weight of the gel mass (components 1 – 4). However, it can be lower (e.g., < 0.01 %) for very active additives, e.g., pheromones.

One possible limitation of the type of active substances to be used comes about for those active substances that contain such reactive chemical groups that

they become largely or completely fixed under the conditions of the gel-forming polyurethane reaction and remain and the active substances are no longer able to escape.

Additional fillers and additives contained where appropriate in the inventive gels are substances known per se in polyurethane chemistry such as, e.g., fillers, pigments, and short fibers with an inorganic or organic base, metal powders, coloring agents such as dyes and pigments, water-binding agents, surfactants such as silicones, furthermore flame protection agents or fluid extenders with a boiling point greater than 150 °C. Organic fillers can be for instance barite, chalk, gypsum, soda, titanium dioxide, zeolites, silica sand, kaolin, carbon black, and microglass spheres. Organic additives such as for instance powder with a base of polystyrene, polyvinyl chloride, urea formaldehyde, and polyhydrazodiurea can be used. Short fibers that can be used are e.g., glass fibers from 0.01 to 1 mm in length or fibers of organic origin, e.g., polyester, polyamide, aramide, or carbon fibers. Metal powders such as for instance iron or copper powder can also be used. Non-migrating dyes and color pigments, with an organic or inorganic base, can be used to color the gels. Surfactants can be for instance cellulose powder, activated carbon, and silicic acid preparations. Sodium polymetaphosphate for instance can be added as flame protection agent. The conventional compounds can be used for liquid

extenders and softeners: e.g., alkyl-, alkoxy-, or halogen-substituted aromatic compounds such as dodecylbenzene, ortho-dichlorobenzene, chlorinated paraffin, or dodecylsulfonic acid esters .

Furthermore, high molecular weight polyols can be used that have etherified, esterified, or urethanized hydroxyl groups can be used as fluid extenders. The content of these extenders and fillers is up to 50%, preferably less than 25%, relative to the sum of 1 + 2.

In addition, a wide variety of processing aids can be used for the formulations of the inventive gel masses adapted to a specific application. For instance, if pharmaceuticals are to be incorporated in the inventive gels, absorption aids such as phospholipids, agents that improve solubility such as polyethyleneglycols or polypropylene glycols, emulsifiers such as glycerine fatty acid esters, spreading agents such as silicon oils, fatty acid esters, or triglycerides, as well as skin-protecting substances such as 2-octyl-dodecanol can be added during the gel formation.

For biocide-containing formulations that are to contain solid active substances, it is advantageous to use spreading agents where appropriate and in particular softeners such as dibutyl phthalate during the gel formation.

The following substances can be used for spreading agents, for instance: silicone oils with various viscosities, fatty acid esters such as lauric acid hexyl ester, dipropylene glycol pelargonate, esters of branched fatty acids of average chain length with saturated $C_{16} - C_{18}$ fatty alcohols, such as isopropyl myristate or isopropylpalmitate, caprylic acid/capric acid esters of saturated fatty alcohols with a chain length of C_{12} to C_{18} , isopropyl stearate, oleic acid decyl ester, waxy fatty acid esters such as adipic acid diisopropylester, triglycerides such as caprylic/capric acid triglyceride, triglyceride mixtures of plant fatty acids with a chain length of C_8 to C_{12} or other specially selected natural fatty acids, partial glyceride mixtures or monoglycerides, fatty alcohols such as isotridecyl alcohol, 2-octyl dodecanol or oleyl alcohol, or fatty acids such as oleic acid or stearic acid. Particularly good spreading oils are isopropyl myristate, isopropyl stearate, isopropylpalmitate, lauric acid hexyl ester, oleic acid decylester, dibutyl stearate, dibutyl sebacate, paraffin oil, ethylhexyl palmitate/stearate, or iso-tridecyl stearate.

The total quantity of fillers and additives, including the active substances, should not exceed 100 wt. %, relative to the sum of the PU matrix and dispersion agent.

The production of the inventive, active-substance containing gel masses can be continuous or discontinuous. The manner of the process depends in part on the shape that is desired for the inventive gels with respect to their application.

Work can be performed using the one-shot or prepolymer method. In the one-shot method, all components, that is, polyols, di- and/or polyisocyanates, active substances, catalysts, and, where appropriate, additional fillers and additives are added together at once and mixed intensively with one another, whereby the active substances are preferably dissolved or dispersed in the polyol components.

In the prepolymer method, two manners of work are possible. Either an isocyanate prepolymer is produced first in that an appropriate portion of the polyol quantity (+ active substance) of the total isocyanate quantity provided for the gel formation is reacted, and then the residual quantity of polyol (and where appropriate additional active substances) is added to the prepolymer obtained, along with where appropriate additional fillers and additives, and this is all mixed intensively, or the entire quantity of polyol (+ active substance) provided for the gel formation is reacted with a portion of the polyisocyanate quantity to an OH prepolymer and then the residual quantity of polyisocyanate is added.

One particularly advantageous manner of working in accordance with the invention is a variant of the one-shot method and the OH prepolymer method. The polyol or polyol mixture, the active substances, where appropriate the fillers and additives, the catalyst and two different diisocyanates are added together in one shot and mixed intensively, whereby one di- or

polyisocyanate is aromatic and one di- and/or polyisocyanate is aliphatic in nature. It can be assumed that the highly different reactivity of the two polyisocyanates will initially result in a hydroxyl prepolymer that then reacts within minutes with the other polyisocyanate while forming a gel. Gels that are particularly tough are obtained in this manner.

With these methods, the conveyance, dosing, and mixing of the individual components or component mixtures can be performed using apparatus known per se to one skilled in the art of polyurethane chemistry.

It is particularly surprising for one skilled in the art that, even with relatively low isocyanate values (e.g., 30) and a polyol components with uniformly reactive OH groups (so that no selective reaction of a part of the polyol component with the polyisocyanate is to be expected), gels with a high molecular weight, cross-linked matrix that is insoluble in dimethylformamide are obtained, and not just liquid polyols modified by urethane groups (OH prepolymers).

For attaining a good matrix structure it is advantageous to perform the reaction between the polyols and the polyisocyanates at relatively low temperatures, e.g., less than 50 °C, preferably at room temperature.

The discontinuous manner of work is advisable when the desire is to produce shaped pieces, for instance, for the application. However, a continuous method is often better if the inventive polyurethane gel is to be produced in pieces of suitable dimensions. In this case a continuous film or disk is produced first that can then be cut into individual pieces.

When using continuous production, the gellable mixture containing active substances where appropriate can also be sprayed, cast, or blade coated before the gel formation sets it. The gellable mixture containing active substances can be applied to a wide variety of materials based on natural or synthetic raw materials, e.g., to mats, non-woven fabric, knitted fabric, foam films, plastic films or disks, or can be cast in desired molds.

Conditions during gel formation can also vary widely in that either compact or foamed gels are obtained. Foam gels are obtained, for instance, if air is added to the gellable mixture.

The invention can also be used to mold articles by casting the body to be modeled with a gel-forming mass and removing the mold body after the gel has formed. This usage is characterized in that the body is cast with a mixture of

- a) one or more di- and/or polyisocyanates,
- b) one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight between 1000 and 12,000, preferably between 1700 and 6000, and an OH value between 20 and 112, preferably 28 and 84, especially preferred between 30 and 56,
- c) where appropriate catalysts for the reaction between isocyanate and hydroxyl groups and, where appropriate
- d) fillers and additives that are known per se in polyurethane chemistry

where appropriate in a plurality of layers with different composition where appropriate, whereby this mixture is largely free of hydroxyl compounds with a molecular weight less than 1000, the isocyanate value is between 15 and 60, and the product of the functionalities of the polyurethane-forming components is at least 5.2, preferably 6.2, especially 8, especially preferred 10.

The usage of the gels occurs in accordance with conventional methods in molding and copying. Before it sets by gel formation, the gellable mixture can be cast or even sprayed. The gel can also be reinforced with a wide variety of

materials based on natural or synthetic raw materials, such as e.g., non-woven fabrics, knitted fabrics, woven fabrics, foamed films, disks, or mats, whereby the materials can be applied in the interior of the gel or to the gel as an external coating. The gel mass can also be applied in successive layers to the model to be copied. A compact gel layer is first applied to the model for precise copying.

Then a gellable mass highly enriched with air, for instance, that leads to a foamed gel can be applied as a second layer, thus reducing the weight of the gel molds. Or, a gel containing filler for reinforcing the gel mold to be produced can be applied as the second layer.

The inventive gels are suitable for precise copying of models made of a wide variety of materials, such as for instance plaster, wood, concrete, steel, plastics such as epoxides or polyurethanes, stone, ceramics, or metals such as copper and iron, and bones, joints, dentition, and tooth formations.

A substantial advantage of the inventive polyol gels compared to known anhydrous molding masses such as, for instance, masses with a silicone base, is the low viscosity of the gel-forming mixture. This makes it possible to copy even very fine depressions in the model surface.

Another advantage

of the new gels is that they have shorter reaction times and thus make it possible to remove the model to be copied sooner. Thus, production of a mold containing a hollow space is less time-consuming.

Their higher elasticity advantageously distinguishes the inventive polyol gels from aqueous gels such as for instance agar-agar gel. This facilitates the copying of thin ridges and undercuts with no problem; the gel mold does not tear when it is removed from the model to be copied.

Another advantage of the inventive gels compared to water-based gels is dimensional security when stored in the open.

The inventive polyol gels can furthermore be used as casting masses for medical and biological preparations such as, for instance, beetles, butterflies, internal organs and tissue samples. The plastic resins used for this in the past that were based on epoxide resins, for instance, have various disadvantages, in particular too much heat evolution and too much shrinkage; on the other hand, natural gels such as gelatins have an unsatisfactory consistency over the long term, that is, the gels can decay after just months.

The inventive gels distinguish themselves for this application in particular in that they are

clear and transparent and do not yellow and maintain their gel consistency for months and years.

Furthermore, due their high elasticity, the inventive gels can be used as shock-absorbing elements such as, for instance, safety shock absorbers in suspension systems or for automobile bumpers; as pressure-distributing elements such as, for instance, cushions for body parts in prostheses or for pressure rollers; as water-swelling elements such as, for instance, seals in shaft walls in work underground or for defective pipelines against water penetrating; for switch systems in automatic water irrigation systems; as fillers for breast prostheses; as an embedding or coating substance for optical fibers for fiber-optic communications and for liquid crystals for display surfaces, for example; as damping materials for structure-borne noise in the automobile or machine sector, for examples; and as filler for hot or cold compresses for medical applications.

The application of the inventive gel masses containing active substances where appropriate can occur in a wide variety of forms such as, for instance, a granulate, film, disk, block, rod, or shaped piece. The selection depends on the application and on the desired release concentration for the active substances. The active substances can diffuse out of the inventive gels over the course of weeks or months and, depending on their volatility, can be released to the gas phase and/or, upon contact between the inventive gel masses

and solid or liquid materials or substances (e.g., animal skin or water), to the contacted materials.

The inventive gels containing active substances are suitable for longer-term release of the incorporated active substances for a wide variety of applications such as, for instance, bandages containing dermatological substances to be affixed to the skin; bands and disks containing insecticides to combat flies and pests, e.g., for eliminating ticks and fleas in animals; as scent-containing disks and shaped pieces for scenting rooms; as a deodorizing mass for transfer to the skin; as printing plates or stamp plates that resist drying; as shoe shine means for applying color and wax; as a tree ring containing insecticide to prevent infestation by insects; as a lubricant with an anti-static effect; and much more.

Another subject of the invention is thus the use of gels containing active substances as an active substance carrier with depot action characterized in that they are used for longer-term release of the active substances from the gel shaped pieces in the form of scent-containing shaped pieces for scenting rooms, in the form of shaped pieces containing insecticides for combating flies and pests, as deodorizing shaped pieces for transfer to the skin, or in the form of bandages containing dermatological active substances,

or in the form of printing plates or stamp plates that resist drying.

One substantial advantage of the inventive gels containing active substances compared to the aqueous active substance gels is a higher stability of hydrolysis-susceptible active reagents such as, for instance, insecticides, plant protectants, scents, or pharmaceuticals during the storage period and period of efficacy of the gels.

Another substantial advantage of the new gel masses is that even incorporated solid active substances or active substances that are not easily volatilized migrate and thus can be effective over an extended period of time when they have a certain solubility in the polyols as dispersion agents. In this regard the inventive gels represent an important improvement over massive and foamed polyurethanes for which during production the reactive components are used in quantities that correspond to an isocyanate value of 70 to 200 and in which no substantial quantities of free polyols can effect the inventive effect, but on the contrary the high cross-linking density prevents the solid active substances from migrating.

Trials

The following examples explain the present invention. Provided there is no statement to the contrary, quantities given are percents by weight or parts by weight.

The following polyisocyanates and polyols are used in the examples:

Polyisocyanate 1:

-,6-hexamethylene diisocyanate [Editor's note: Sic. Probably intended to be 1,6-hexamethylene]

Polyisocyanate 2:

Commercially-available biuretized 1,6-hexamethylene diisocyanate with a mean NCO functionality of 3.6, an NCO content of 21%, and a mean molecular weight (number mean) of 700 (Desmodur^R N from Bayer AG).

Polyisocyanate 3:

Isomer mixture of 80% 2.4- and 20% 2.6-toluene diisocyanate

Polyisocyanate 4:

4,4'-diphenylmethane diisocyanate liquefied by prepolymerization with tripropylene glycol;
mean

NCO functionality 2.05, NCO content 23%.

Polyisocyanate 5:

Prepolymer of 159 parts polyisocyanate 3 and 1200 parts of a polyether with an OH value of 28, produced by addition of 60 parts ethylene oxide and 40 parts propylene oxide of glycerine.

The following table summarizes the polyethers/polyols used in the examples. TMP stands for trimethylolpropane, PG stands for 1,2-propylene glycol; Gly stands for glycerine, and PE stands for pentaerythritol-e.

Polyol no.	Propylene oxide %	Ethylene oxide %	Starter molecule	OH value	OH functionality
1	80	20	TMP	36	3
2	100	--	PG	56	2
3	45	55	TMP	56	3
4	100	--	TMP	56	3
5	90	10	TMP	56	3
6	85	15	TMP	56	3
7	83	17	TMP	34	3
8	100	--	Sorbite	46	6
9	40	60	Gly	28	3
10	100	--	TMP/PG (84:16)	46	2.75
11	100	--	PE	45	4
12	50	50	PG	56	2
13	80	20	PG	28	2
14	82	18	TMP	35	3
15	63	37	Sorbite	30	6

Polyol 16 is a partly branched polyester made of adipic acid, diethylene glycol, and TMP. Mean molecular weight: approx. 2000; mean OH functionality: 2.3.

Example 1

80 parts polyether (1), 15 parts methylbutyrate as scent, 1.2 parts dibutyltin dilaurate, and 4 parts polyisocyanate (2) are intensively mixed in 1 minute. An elastic gel forms after 15 minutes.

When used as a shaped piece in the shape of a sphere, disk, or rose, for instance, this gel can be used for extended periods to scent closets, rooms, automobiles, or waste containers.

Example 2

10 parts polyether 1, 40 parts polyether 2, and 8 parts of a perfume oil (made of 60 wt. % isobornyl acetate and 40 wt. % of the addition product of 10 mol ethylene oxide with 1 mol nonylphenol) [Editor's note: closing parenthesis missing in the original German], 50 parts polyether (3), and 0.15 parts K-sorbate, 1.5 parts dibutyltin laurate, and 6 parts polyisocyanate (2) are intensively mixed in 1 minute. After 15 minutes a clear, elastic gel forms, the surface of which is not sticky and that can be used as a scenting product for improving the air in rooms. The scented gel retains its structure and efficacy for months.

Example 3

Similar to Example 2, a gel is produced from 10 parts polyether 4, 50 parts polyether 5, which contains 4 parts

of the perfume oil from Example 2, 40 parts polyether (6), which contains 0.18 parts sodium benzoate as bactericide, 1.5 parts dibutyltin dilaurate, and 6 parts polyisocyanate (2).

Example 4

100 parts polyether (3), 5 parts triethylene glycol dimethyl ether, 8 parts scent 83/117 (lemon scent orientation, product of Colgate Palmolive Peet Inc., USA), 2.5 parts dibutyltin dilaurate, and 8 parts polyisocyanate (2) are mixed intensively and cast in an open form to a height of 3 mm. Obtained is a 3-mm thick gel film that is cut into 1.5 x 10 cm strips. Such strips can be used on the interior part of the lid of a package containing 4 to 5 kg of detergent. In this manner the detergent is scented without there being a risk of the scent being destroyed by components of the detergent (oxidation agent).

Example 5

3500 parts polyether (3) that contains 350 parts pentachlorophenol, 700 parts polyether 7 that contains 14 parts K-sorbinate, 2800 parts polyether 2 into which 50 parts of a high molecular weight polyethylene oxide has been mixed, and 35 parts dibutyltin dilaurate are mixed homogeneously in a stirring vessel at 22 °C.

The mixture is fed to a static mixer by means of a gear pump. Added at the same time to this mixer from a separate reservoir by means of another gear pump are 473 parts polyisocyanate (2) such that the mixing ratio of the components is the same at all times and corresponds to the ratio for the total quantities. The whitish turbid solution flowing out of the static mixer is cast in a rectangular shell. Once the gel formation reaction has concluded, a soft, dimensionally stable gel that can be deformed under pressure is obtained that can be used as a deodorizing gel stick for preventing perspiration odors caused by bacterial break-down.

Example 6

75 parts polyether (1), 20 parts O,O-dimethyl- O-(2,2-dichlorovinyl)-phosphoric acid ester (DDVP, insecticide), 1.2 parts dibutyltin dilaurate, and 3.8 parts polyisocyanate 2 are mixed intensively in 1 minute. After approx. 10 minutes an elastic gel forms that is inserted into a perforated plastic container and can be used as an insecticide gel for aerating the atmosphere for an extended period, e.g., for combating pests or cockroaches in kitchens.

Example 7

1000 parts polyether 8 that contains 100 parts of the insecticide DDVP (see Example 6), 25 parts polyisocyanate (3),

and 30 parts dibutyltin dilaurate are intensively mixed using a laboratory stirrer with a stirring blade at room temperature in 1 minute. A soft, elastic, dimensionally stable gel is obtained that can be easily deformed under the influence of a force working thereupon.

Example 8

100 parts polyether 9 containing 4.0 parts Hexachlorophene, and 0.48 parts p-hydroxybenzoic ethyl ester are reacted with 5.0 parts polyisocyanate 4 and 2.8 parts dibutyltin dilaurate to form a soft, elastic, dimensionally stable gel. The gel is suitable for applying to the skin to prevent bacterial perspiration break-down.

Example 9

100 parts polyether (1) at a temperature of 70 °C, 30 parts 2-isopropoxyphenyl-N-methyl carbamate (an insecticide), 60 parts isopropyl myristate, 5 parts permethric acid-pentafluorobenzyl ester (an insecticide), [Editor's note: "permethric acid" here is an educated guess] 2 parts dibutyltin dilaurate, 0.3 parts iron oxide pigment, and 5.5 parts polyisocyanate (2) are mixed intensively. The reaction mixture is cast into an open mold that is lined with synthetic leather to a coating thickness of 5 mm. Once hardened to gel, 15-mm wide strips are cut that comprise a decorative leather layer and a gel layer containing active ingredients. These strips are provided

with a strap and then can be used as flea- and tick-collars for house-pets such as cats and dogs.

Example 10

Similar to Example 1, gels are produced while varying the OH and/or NCO functionality of the starting components, whereby the isocyanate value is 50. The properties of gels obtained in this manner are summarized in the table in the following: "liquid" means that no gel structure formed because functionality was too low (not inventive). Used for isocyanate components are polyisocyanate (1), polyisocyanate (2), and/or mixtures thereof with the cited mean NCO functionality; the polyol components comprised polyols 10 or 11, or 1:1 mixtures of 2 and 10, or 10 and 11. 5 wt. % lavender oil is used as scent in each case.

Functionality	2	OH	2.3	2.75	3.75	4
NCO						
2	↑		↑	↑	Liquid	Very soft *
2.1	↑		↑	↑	Very soft *	Soft **
2.2	↑		↑	Liquid	Soft **	Hard **
2.3	↑		↑	Very soft *	Soft **	
2.4	↑		↑	Very soft *		
2.6	↑		Liquid	Soft **		
2.8	↑		Very soft *			
3.1	↑		Soft **			
3.6	↑	Liquid	Hard **			

* Inventive

** Inventive, preferred

Scent-carrying gels are obtained.

Example 11

Similar to example 10, the relationship between gel consistency and functionality for the isocyanate value 30 was investigated. The polyols 10, 11, 8, and a 1:1 mixture of 11 and 8 were used for hydroxyl components, whereby the polyols each contained 4 wt. % lavender oil.

Functionality: NCO	2.75 OH	4	4.8	6
2			↑	Liquid
2.1		↑		Very soft *
2.15	↑		Liquid	Soft **
2.2			Very soft *	Soft/hard**
2.3			Very soft *	Hard **
2.4		Liquid	Soft **	Hard **
2.8	Liquid	Very soft *	Soft **	Hard *
3.6	Very soft *	Soft **		

* Inventive

** Inventive, preferred

Scent-carrying gels are obtained that demonstrate long-term release of scent.

Example 12

Similar to Example 10, the relationship among gel consistency, isocyanate value, and NCO functionality was investigated. A 1:1 mixture of polyols 2 and 12 is used; it contains 10 wt. % lavender oil. Mixtures of polyisocyanates 1 and 2 in the cited mean NCO functionality are used for isocyanate components.

Functionality: NCO/ Value		2.6	2.8	3.0	3.2
55	Comparison	Very soft			
52.5		Liquid			
50	Inventive	Very soft	Soft **		
47.5		(Liquid)	Very soft *	Soft **	Hard**

* Inventive

** Inventive, preferred

Example 13

Relationship between gel consistency and NCO functionality at constant isocyanate value (50) and OH functionality (3).

Trial 1:	Polyol components:	Polyol 6
	Isocyanate components:	Various mixtures of polyisocyanates 1 and 2

Trial 2: Polyol components: Polyol 4/polyol 6 (1:1), (containing 8 wt. % butyric acid methyl ester [methyl butyrate] as scent);
Isocyanate components: As for Trial 1.

NCO functionality	Trial 1	Trial 2
2	Liquid	Liquid
2.1	Liquid	Very soft/soft
2.2	Very soft *	Soft **
2.3	Soft **	Soft/hard **
2.4	Soft/hard **	Hard **
2.6	Hard **	Hard *
2.8	Hard **	Very hard *

*, **: See Example 12 for meaning

Example 14

Relationship between gel consistency and mixing ratio of polyether with primary hydroxyl groups/polyether with secondary hydroxyl groups. The polyols contained 10 wt. % methylbutyrate.

Isocyanate value: 35

Isocyanate components: polyisocyanate 2

The gels were produced as in Example 1.

Trial	Polyol 6 (%)	Polyol 4 (%)	Gel consistency *
1	0	100	Very soft
2	5	95	Soft
3	15	85	Soft to hard
4	25	75	Hard
5	35	65	Very hard
6	45	55	Hard
7	75	25	Hard
8	100	0	Soft to hard

Example 15

For testing Example 14, it was examined whether polyol 4 (which practically does not react at the same time) can be added to the reaction in the formula, which is otherwise identical (10 wt. % methylbutyrate in the polyol mixture) so that another gel is obtained. As the table in the following indicates, the limit for gel formation for the selected starting components in a composition is (calculated theoretically) 28 wt. % polyurethane matrix and 72 wt. % free polyol. Extraction trials for the polyol indicate practical results in line with theoretical calculations.

Formula (parts)					
Polyol 6	35	35	35	35	35
Polyol 4	65	100	105	120	150
Polyisocyanate 2	7	7	7	7	7
Dibutyltin dilaurate	3	3	3	4	5
% Polyurethane matrix	38	29	28	25	21
Consistency	Very hard gel *	Very soft gel *	Very soft gel **	Gel particles in liquid	Liquid

* and ** as in Example 12

Example 16

Example 15 was repeated for Trial 7 from Example 14. The limit for gel formation in this case was 27 % polyurethane matrix.

Formula (parts)					
Polyol 6	75	75	75	75	75
Polyol 4	25	65	75	90	100
Polyisocyanate 2	7	7	7	7	7
Dibutyltin dilaurate	3	4.5	4.5	5	5
% Polyurethane matrix	38	28	26	24	22
Consistency	Hard gel *	Very soft gel *	Very soft gel, partially liquid	Gel particles in liquid	Liquid

* Inventive

Example 17

For the polyisocyanates 2, 3, and 4, it was examined what minimum isocyanate value had to be maintained in order to obtain a gel in the reaction with various polyols (adding 3 wt. % methyl butyrate scent) using the working manner from Example 1. The limits found for the isocyanate value are summarized in the following table.

Polyisocyanate Polyol no.	No./ 2	4	3
8	20	30	32
15	18	35	37
11	30	45	47
3	25	55	60
9	25	55	65
10	32	65	70
12	40	--	--
13	50	50	52
16	20	50	52

Example 18

100 parts polyether 1 at a temperature of 70 °C, 25 parts 2-isopropoxyphenyl-N-methylcarbamate (insecticide), 10 parts 3-phenoxy-4-fluoro- - cyanobenzyl-2,2-dimethyl-3-/2-(4-chlorophenyl)-2-chlorovinyl/-cyclopropane carboxylate (insecticide) [Editor's note: Sic. There is a number missing between "fluoro" and "cyano"], 2.5 parts dibutyltin dilaurate, and 5.5 parts polyisocyanate 2 are intensively mixed. The gel obtained can be affixed in a suitable manner to the tail, neck, horns, or ears (ear tags) of animals such as cattle in the shape of disks, strips, or shaped pieces. In this manner the animals are protected for weeks against numerous dangerous animal parasites (ectoparasites).

Example 19

100 parts polyether 1, 15 parts diphenyl-acetylenyl-imidazolyl-methane (algicide), 2 parts dibutyltin dilaurate, and 5 parts polyisocyanate 2 are intensively mixed. An elastic gel is obtained after 15 minutes. Such a gel is suitable for coating, for instance, ships, buoys or quay walls underwater in order to prevent the growth of algae, balanids, mussels, and other sealife.

Example 20

100 parts polyether 3, 5 parts menthol, 2.5 parts dibutyltin dilaurate, and 8 parts polyisocyanate 2 are mixed intensively. The reaction mixture obtained is cast and hardened to an elastic gel mass on a close-meshed stiff plastic screen made of polyethylene within 30 minutes. Such a menthol-containing strip can be used for medical purposes (inhalation of menthol).

Example 21

100 parts polyether 1, 5 parts nonylphenol, 5 parts dodecylbenzyltrimethyl ammonium-chloride, 1.5 parts dibutyltin dilaurate, and 5 parts polyisocyanate 2 are intensively mixed. The reaction mixture is cast in an open mold with dimensions of 1 x 2 x 10 cm. The gel stick obtained is placed in a 2 x 2 x 10-cm shell that is affixed in a suitable shape in the toilet bowl such that the gel becomes very wet when the toilet is flushed. In this manner the toilet bowl can be disinfected over an extended period.

Example 22

100 parts polyether 3, 30 parts potassium dichromate/pentachlorophenyl (1:1) [Editor's note: Original has "-penyl"; this is a corrected spelling], 3 parts dibutyltin dilaurate, and 8 parts polyisocyanate 2 are intensively mixed.

The reaction mixture is applied in a 5-mm thickness to a polyester tissue and the mixture then hardens to a gel. Such coated polyester tissue can be used in the form of bandages for coating wooden poles in the soil/air transition area in order to protect the wood against rotting.

Example 23

100 parts polyether 3, 15 parts sodium docecylbenzenesulfonate, 2.5 parts dibutyltin dilaurate, and 8 parts polyisocyanate 2 are intensively mixed and sprayed on a 10-mm thick open-celled film made of polyurethane foam (polyester base). Such an impregnated film affixed to a sponge made of soft polyether foam can be used for cleaning.

Example 24

100 parts polyether 3 at a temperature of 40 °C, 15 parts 1-methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkyl-imidazolinium-methosulfate (cationic quaternary imidazoline compound from Ashland Chemical Co., USA; fabric softener), 0.2 parts Heliofast Yellow C.I. No. 11680, 2 parts dibutyltin dilaurate, and 8 parts polyisocyanate 2 are mixed intensively. The reaction mixture obtained is cast in a 3-mm thick layer on a polypropylene non-woven fabric. An elastic gel layer is obtained after 10 minutes. The gel-coated non-woven fabric is suitable for use as a fabric-softening dryer sheet.

Example 25

a) Production of gel

100 parts polyether 1, 5 parts polyisocyanate 2, and 1.5 parts dibutyltin dilaurate are intensively mixed in 1 minute. A turbid, elastic gel, the surface of which is not sticky, is obtained after 10 minutes.

b) Production of hollow mold made of gel

The gellable mixture obtained in accordance with a) can be used, within a period of 1 –5 minutes, calculated from the beginning of mixing, for casting a shaped piece made of plaster, for instance. The plaster model can be removed after 15 minutes, calculated from the beginning of mixing. A gel mold is obtained with a hollow space, the volume and contours of which correspond those of the plaster model that has been removed.

Example 26

a) Manufacture of the gel

10 parts polyether 1
40 parts polyether 2,
50 parts polyether 3,
1.5 parts dibutyltin dilaurate, and
6 parts polyisocyanate 2
are intensively mixed in one minute.

A clear, elastic gel, the surface of which is not sticky, is obtained after 15 minutes.

b) Production of the hollow mold from gel

The gellable mixture that can be obtained in accordance with a) can be used for molding a shaped piece for instance out of epoxide. The cast epoxide model can be removed from the gel mold after approx. 20 minutes. The gel form has a hollow space, the contours of which are identical to those of the epoxide model.

Example 27

Similar to Example 26, a gel or a hollow mold is produced from

10 parts polyether 4,
50 parts polyether 5,
40 parts polyether 6, and,
1.5 parts dibutyltin dilaurate, and
6 parts polyisocyanate 2.

Example 28

3500 parts polyether 3,
700 parts polyether 7, and
2800 parts polyether 2

are stirred by means of a laboratory mixer with stirring blade at a temperature of 22 °C until a clear solution is achieved

301 parts polyisocyanate 2
are added to this solution while stirring and distributed well. Now added to the turbid solution are

105 parts dibutyltin dilaurate

and the mixture is mixed intensively for 3 minutes.

The whitish turbid solution is cast in a prepared rectangular shell made of polyurethane film with a film thickness of 0.2 mm and an edge length of 45 cm and bonded air-tight to the film shell. The gel pad prefabricated in this manner is placed on an even surface and left to undergo the gel reaction on its own, whereby the gel pad attains its final mechanical stability and can be completely loaded. It is a soft, dimensionally stable body that can be deformed under pressure. The gel pad returns to its original condition if the deforming force is released.

Example 29

3500 parts polyether 3,
700 parts polyether 7,
2800 parts polyether 3, and,
35 parts dibutyltin dilaurate

are mixed until homogeneous in a stirring vessel at 22 °C. The mixture is fed to a static mixer by means of a gear pump. Added at the same time to this mixer from a separate reservoir by means of another gear pump are

473 parts polyisocyanate 2

such that the mixing ratio of the two components is the same at all times and corresponds to the ratio for the total quantities.

The whitish turbid mixture flowing out of the static mixer is cast in a rectangular shell, and a gel pad in the form of a pillow is produced therefrom as described in Example 28.

Example 30

1000 parts polyether 1,
50 parts polyisocyanate 2, and,
15 parts dibutyltin dilaurate

are intensively mixed in one minute using a laboratory mixer with stirring blade at room temperature. After 10 minutes a turbid, elastic, dimensionally stable gel is obtained that can easily be deformed by the effect of a force exerted thereupon and that returns to its original condition once the deforming force has been released.

Example 31

1000 parts polyether 8,
25 parts polyisocyanate 3, and,
30 parts dibutyltin dilaurate

are intensively mixed in one minute using a laboratory mixer with a stirring blade at room temperature. A soft, elastic, dimensionally stable gel is obtained that can easily be deformed by the effect of a force exerted thereupon and that returns to its original condition once the deforming force has been released.

Example 32

1000 parts polyether 8,
45 parts polyisocyanate 4, and,
30 parts dibutyltin dilaurate

are reacted in accordance with Example 31 using a laboratory stirrer. A soft, elastic, dimensionally stable gel is obtained that can easily be deformed by the effect of a force exerted thereupon and that returns to its original condition once the deforming force has been released.

Example 33

1000 parts polyether 9 are reacted with

50 parts polyisocyanate 4 and

30 parts dibutyltin dilaurate

similar to Example 31 to obtain a soft, elastic, dimensionally stable gel that can easily be deformed by the effect of a force exerted thereupon and that returns to its original condition once the deforming force has been released.

Example 34

This example demonstrates the inventive use of softening agents.

490 parts polyether 3,

480 parts dibutyl adipate,

30 parts polyisocyanate 2, and

15 parts dibutyltin dilaurate

are reacted in accordance with Example 31 to obtain a soft, elastic, dimensionally stable gel that can easily be deformed by the effect of a force exerted thereupon and that returns to its original condition once the deforming force has been released.

Example 35

This example also demonstrates the inventive use of softening agents.

508 parts polyether 3,
450 parts of an alkylsulfonic acid ester of phenol,
27 parts polyisocyanate 2, and,
15 parts dibutyltin dilaurate

are reacted in accordance with Example 31 to obtain a soft, elastic, dimensionally stable gel that can easily be deformed by the effect of a force exerted thereupon and that returns to its original condition once the deforming force has been released.

Example 36

484 parts polyether 3,
450 parts alkylsulfonic acid ester of phenol,
51 parts polyisocyanate 4, and
15 parts dibutyltin dilaurate

are reacted in accordance with Example 31 to obtain a soft, elastic, dimensionally stable gel that can easily be deformed by the effect of a force exerted thereupon and that returns to its original condition once the deforming force has been released.

Example 37

Similar to Example 25, varying the OH and NCO functionality of the starting components, gels are produced,

whereby the isocyanate value was always 50. The properties of the gels obtained in this manner are summarized in the following table; “liquid” means that no gel structure was formed because functionality was too low.

Polyisocyanate 1, polyisocyanate 2, or mixtures thereof with the cited mean NCO functionality were used for isocyanate components; the polyol components comprised polyols 2, 10, or 11 or 1:1 mixtures of 2 and 10 or 10 and 11.

Functionality: NCO	OH	2	2.3	2.75	3.25	4
2					Liquid	Very soft
2.1					Very soft	Soft
2.2				Liquid	Soft	Hard
2.3				Very soft	Soft	
2.4				Very soft		
2.6			Liquid	Soft		
2.8			Very soft			
3.1			Soft			
3.6		Liquid	Hard			

Example 38

Similar to Example 37, the relationship between gel consistency and functionality for the isocyanate value 30 is examined. The polyols 10, 11, 8, or a 1:1 mixture of 11 and 8 were used for hydroxyl components.

Functionality: NCO	OH	2.75	4	4.8	6
2					Liquid
2.1				Liquid	Very soft
2.15				Liquid	Soft
2.2				Very soft	Soft/hard
2.3				Very soft	Hard
2.4			Liquid	Soft	Hard
2.8			Very soft	Soft	Hard
3.6		Very soft	Soft		

Example 38

Similar to Example 37, the relationship among gel consistency, isocyanate value, and NCO functionality is examined. A 1:1 mixture of polyols 2 and 12 was used for polyol components, mixtures of polyisocyanates 1 and 2 with the cited mean NCO functionality were used for isocyanate components.

Functionality: Value	NCO	2.6	2.8	3.0	3.2
55		Very soft			
52.5		Liquid			
50		Liquid	Soft		
47.5		Liquid	Very soft	Soft	Hard

Example 40

Relationship between gel consistency and NCO functionality at constant isocyanate value (50) and OH functionality (3).

Trial 1: Polyol components: Polyol 6
 Isocyanate components: Gel mixture of polyisocyanates 1 and 2
Trial 2: Polyol components: Polyol 4/Polyol 6 (1:1)
 Isocyanate components: As for Trial 1

NCO Functionality	Trial 1	Trial 2
2	Liquid	Liquid
2.1	Liquid	Very soft/soft
2.2	Very soft	Soft
2.3	Soft	Soft/hard
2.4	Soft/hard	Hard
2.6	Hard	Hard
2.8	Hard	Very hard

Example 41

Relationship between gel consistency and mixing ratio of polyether with primary hydroxyl groups/polyether with secondary hydroxyl groups.

Isocyanate value: 35

Isocyanate components: polyisocyanate 2

The gels are produced similar to Example 25.

Trial	Polyol 6 (%)	Polyol 4 (%)	Gel consistency
1	0	100	Very soft
2	5	95	Soft
3	15	85	Soft/hard
4	25	75	Hard
5	35	65	Very hard
6	45	55	Hard
7	75	25	Hard
8	100	0	Soft/hard

Example 42

For Trial 5 of Example 41 it was examined how much of polyol 4 (which practically does not react at the same time) can be added to the reaction in the formula, which is otherwise identical, so that another gel is obtained. As the table in the following indicates, the limit for gel formation for the selected starting components in a composition is (calculated theoretically) 28 % polyurethane matrix and 72 % free polyol.

Formula (parts)					
Polyol 6	35	35	35	35	35
Polyol 4	65	100	105	120	150
Polyisocyanate 2	7	7	7	7	7
Dibutyltin dilaurate	3	3	3	4	5
% Polyurethane matrix	38	29	28	25	21
Consistency	Very hard gel	Very soft gel	Very soft gel	Gel particles in liquid	Liquid

Example 43

Example 42 was repeated for trial 7 from Example 41. The limit of gel formation in this case was approx. 27% polyurethane matrix.

Formula (parts)					
Polyol 6	75	75	75	75	75
Polyol 4	25	65	75	90	100
Polyisocyanate 2	7	7	7	7	7
Dibutyltin dilaurate	3	4.5	4.5	5	5
% Polyurethane matrix	38	28	26	24	22
Consistency	Hard gel	Very soft gel	Very soft gel, partially liquid	Gel particles in liquid	Liquid

Example 44

It was examined for polyisocyanates 2, 3, and 4, which minimum isocyanate value must be maintained to obtain a gel during the reaction with different polyols using the work manner in Example 25. The limits found for the isocyanate value are summarized in the following table.

Polyisocyanate no.			
Polyol no	2	4	3
8	20	30	32
15	18	35	37
11	30	45	47
3	25	55	60
9	25	55	65
10	32	65	70
12	40	--	--
13	50	--	--
16	20	50	52

Example 45

Similar to Examples 25 and 26, gels and molding masses were produced with the formulas cited in the following table. The softener used was dibutyl adipate; the catalyst used was dibutyltin dilaurate.

Formula (parts)

Polyol 14	100	10	80		100	100	50.5	100	50.5
Polyol 3		50							
Polyol 2		40							
Polyol 16			20						
Softener							45		
Kaolin								107.5	
o-dichlorobenzene--									45
Catalyst	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Polyisocyanate 2	5	5.5	7.3		2		3	6	3
Polyisocyanate 5						50			
Polyisocyanate 4					6				

Patent claims

1. Gels, comprising

(1) 15 – 62 wt. %, relative to the sum of (1) and (2), of a high molecular weight matrix, and

(2) 85 – 38 wt. %, relative to the sum of (1) and (2), of a liquid dispersion agent bonded securely in said matrix by secondary valence bonds, and, where appropriate,

(3) 0 – 100 wt. %, relative to the sum of (1) and (2), of fillers and/or additives, and where appropriate catalysts for the polyurethane-forming reaction,

characterized in that

a) said high molecular weight matrix is a covalently cross-linked polyurethane, and

b) said liquid dispersion agent comprises one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight between 1,000 and 12,000 and an OH value between 20 and 112, whereby said dispersion agent essentially contains no hydroxyl compounds with a molecular weight less than 800, and

- c) where appropriate 0.1 to 50 wt. % of active substances are contained as additives in said gel mass containing active substances.
2. Gels in accordance with claim 1, characterized in that they comprise 20 – 57 wt. % of said high molecular weight matrix and 80 – 43 wt. % of said liquid dispersion agent, and in that said high molecular weight matrix is a reaction product from one or more polyisocyanates and one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight between 1,000 and 12,000 and an OH value between 20 and 112, whereby the product of NCO functionality of said polyisocyanates and OH functionality of said polyhydroxyl compounds is at least 5.2.
3. Gels in accordance with claims 1 and 2, characterized in that said liquid dispersion agent is one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight of 1700 to 6000 and an OH value of 28 to 84.
4. Gels in accordance with claim 1 through 3, characterized in that active substances are contained that are from the group of biocides, scents, dyes, detergents and cleaning aids, stamp and printing inks, preservatives, lubricants and anti-static agents, cleaning agents, anti-fouling agents and wood protectants, plant fertilizers, fresh-keeping agents, and growth regulators.

5. Method for producing anhydrous gel masses, containing active substances where appropriate, based on polyurethane gels, characterized in that caused to react are
- a) one or more di- and/or polyisocyanates
 - b) one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight of between 1,000 and 12,000 and an OH number between 20 and 112
 - c) 0.1 to 50 wt. % of active substances, where appropriate,
 - d) catalysts for the reaction between isocyanate and hydroxyl groups, where appropriate, and,
 - e) fillers and additives, known per se from polyurethane chemistry, where appropriate,
- whereby the isocyanate value is between 15 and 50,
- the product of the functionalities of said polyurethane-forming components is at least 5.2, and,
- said polyhydroxyl compounds are largely free of hydroxyl compounds with a molecular weight less than 800.
6. Method in accordance with claim 5, characterized in that said polyhydroxyl compounds have a molecular weight between 1700 and 6000, the product of the functionalities of said polyurethane-forming

components is at least 6.2, and in that where appropriate 0.5 to 35 wt. % of active substances are used dissolved or dispersed in polyol compounds.

7. Method in accordance with claims 1 through 6, characterized in that active substances from the group biocides, pharmaceuticals, natural substances such as ethereal oils, scents, dyes, detergents, and cleaning aids, stamp and printing inks, preservatives, lubricants and anti-static agents, cleaning agents, anti-fouling agents and wood protectants, plant fertilizers, fresh-keeping agents, and growth regulators are used that are free of reactive groups that react under the conditions of gel formation largely or completely under setting.
8. Use of gels in accordance with 1 through 7 as molding materials and casting masses.
9. Use of gels in accordance with claim 8 for duplicating articles by casting the body to be copied with a gel-forming mass and removing the mold body after said gel has formed, characterized in that said body is cast with a mixture made of
 - a) one or more polyisocyanates,

b) one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight between 1000 and 12000 and an OH value between 20 and 11,

c) where appropriate, catalysts for the reaction between isocyanate and hydroxyl groups, and,

d) where appropriate, fillers and additives known per se from polyurethane chemistry

where appropriate in a plurality of layers having various composition, where appropriate, whereby

this mixture is largely free of hydroxyl compounds with a molecular weight below 800,

the isocyanate value is between 15 and 60

and the product of the functionality of said polyurethane-forming components is at least 5.2,

this mixture is allowed to gel and is removed from the mold.

10. Use of gels containing active substances in accordance with claim 4 as active substance carriers with depot action, characterized in that they are used for longer-term release of said active substances from said gel shaped pieces in the form

of

scent-containing shaped pieces for scenting rooms,

in the form of shaped pieces containing insecticides for combating flies and pests,

as deodorizing shaped pieces for transfer to the skin,

in the form of bandages containing dermatological active substances,

or in the form of printing plates or stamp plates that resist drying.

EP 0057839 (2)
C08G18/08-C08L75/04+B4C-A61K7/48M-
A61K9/22-A01N25/10-B27K3/14-
B01J13/00D-A61L9/04G-C11D17/00-
(A23L1/22B)-
-10-BASIC.DOC--

A61L9/04G

Öffentlichungsnummer:

0 057 839

A1

Office européen des brevets

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82100430.6

(22) Anmeldetag: 22.01.82

(51) Int. Cl.³: C 08 L 75/04

C 08 G 18/08, C 08 G 18/42

C 08 G 18/48, C 08 J 3/02

B 01 J 13/00, A 01 N 25/18

A 61 K 7/32, A 61 K 7/40

B 27 K 3/14, B 29 C 1/02

(30) Priorität: 03.02.81 DE 3103499
03.02.81 DE 3103500

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.08.82 Patentblatt 82/33

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Schäpel, Dietmar, Dr.
Johanniterstraße 15
D-5000 Köln 80(DE)

(54) Gegebenenfalls wirkstoffhaltige Gelmassen auf Basis einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft gegebenenfalls wirkstoffhaltige, im wesentlichen wasserfreie Gelmassen mit gegebenenfalls Depotwirkung, bestehend aus einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen als Dispersionsmittel und gegebenenfalls Wirkstoffen, ein Verfahren zur Herstellung der Gelmassen, gegebenenfalls in Anwesenheit der Wirkstoffe. Als Wirkstoffe können Biozide, Pharmazeutika, etherische Öle, Duftstoffe, Farben, Reinigungsmittel, Alterungsschutzmittel, Gleit- und Antistatikmittel und andere eingesetzt werden. Weiterhin wird die Verwendung der Gelmassen als Abform- und Einfüllmassen, sowie Wirkstoffträger mit Depotwirkung beschrieben.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) ein oder mehrere Di- und/oder Polyisocyanate mit
b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit

einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112,

c) 0,1 bis 50 Gew.-% an Wirkstoffen, bezogen auf a - e, gegebenenfalls

d) Katalysatoren für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen, sowie gegebenenfalls

e) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen umsetzt,

wobei die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt, das Produkt der Funktionalitäten der Polyurethanbildenden Komponenten mindestens 5,2 beträgt und die Polyhydroxylverbindungen im wesentlichen frei an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800 sind.

EP 0 057 839 A1

0057839

Europäisches
Patentamt


EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 0430.6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	EP - A1 - 0 016 652 (M.P. EMBREY et al.) * Ansprüche 1, 5, 6, 8, 19 *	1,4,7, 10	C 08 L 75/04 C 08 G 18/08 C 08 G 18/42 C 08 G 18/48 C 08 J 3/02 B 01 J 13/00 A 01 N 25/18 A 61 K 7/32 A 61 K 7/40 B 27 K 3/14 B 29 C 1/02 C 11 D 17/04
A	DE - C - 1 168 075 (BAYER AG) * Spalte 2, Zeile 28 bis Spalte 3, Zeile 11 *	1	
A	DE - A1 - 2 754 249 (T. FUKUOKA) * Ansprüche 1, 3, 4, 7, 10; Seite 13, Absatz 2; Seite 16, Absatz 1; Seite 22, Absatz 2 *	4,7,10	
D,A	DE - A1 - 2 347 299 (BAYER AG)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			A 01 N 25/18 A 61 K 9/52 B 01 J 13/00 B 27 K 3/14 B 29 C 13/00 C 08 G 18/08 C 08 G 18/10 C 08 G 18/40 C 08 G 18/48 C 08 J 3/02 C 08 L 75/04 C 08 L 75/08
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			δ: Mitglied der gleichen Patentfamilie, Übereinstimmendes Dokument
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <p>Reschenort Berlin</p> </div> <div> <p>Abschlußdatum der Recherche 30-04-1982</p> </div> <div> <p>Prüfer WIBNER</p> </div> </div>			

C08L75/08

19  Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer: 0 057 839
A1

C08L75/04 + B4, C

12 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82100430.6

51 Int. Cl.³: C 08 L 75/04
C 08 G 18/08, C 08 G 18/42
C 08 G 18/48, C 08 J 3/02
B 01 J 13/00, A 01 N 25/18
A 61 K 7/32, A 61 K 7/40
B 27 K 3/14, B 29 C 1/02

22 Anmeldetag: 22.01.82

A61K7/48M

30 Priorität: 03.02.81 DE 3103499
03.02.81 DE 3103500
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.08.82 Patentblatt 82/33
64 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE
Gegebenenfalls, gegebenenfalls
als Wirkstoffe können f.
die Duftstoffe, Farben
schmiermittel, Gleit- und
er gegeben werden. Die
oder Einflußmassen oder

21 Anmelder: BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayernwerk(DE)
22 Erfinder: Schäpel, Dietmar, Dr.
Johanniterstrasse 15
D-5000 Köln 80(DE)
A61K9/22
A01N25/10
B01J13/00
A61L9/04G
C11D17/00
A23L1/22B

- 54 Gegebenenfalls wirkstoffhaltige Gelmassen auf Basis einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung.
- 57 Die Erfindung betrifft gegebenenfalls wirkstoffhaltige, im wesentlichen wasserfreie Gelmassen mit gegebenenfalls Depotwirkung, bestehend aus einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen als Dispersionsmittel und gegebenenfalls Wirkstoffen, ein Verfahren zur Herstellung der Gelmassen, gegebenenfalls in Anwesenheit der Wirkstoffe. Als Wirkstoffe können Biozide, Pharmazeutika, etherische Öle, Duftstoffe, Farben, Reinigungsmittel, Alterungsschutzmittel, Gleit- und Antistatikmittel und andere eingesetzt werden. Weiterhin wird die Verwendung der Gelmassen als Abform- und Einfüllmassen, sowie Wirkstoffträger mit Depotwirkung beschrieben.
- Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) ein oder mehrere Di- und/oder Polyisocyanate mit
 - b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit
- einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112,
- c) 0,1 bis 50 Gew.-% an Wirkstoffen, bezogen auf a - e, gegebenenfalls
- d) Katalysatoren für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen, sowie gegebenenfalls
- e) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen umsetzt,
- wobei die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt, das Produkt der Funktionalitäten der Polyurethanbildenden Komponenten mindestens 5,2 beträgt und die Polyhydroxylverbindungen im wesentlichen frei an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800 sind.

// (C08L75/04; A61K7/48; A61L9/04; C11D17/00; A23L1/22; B01J13/00; B27K3/14; B29C1/02)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
OER/bc/c

Gegebenenfalls wirkstoffhaltige Gelmassen auf Basis einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft wasserfreie Gelmassen, gegebenenfalls wirkstoffhaltige Gelmassen mit Depotwirkung, bestehend aus einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen als Dispersionsmittel und gegebenenfalls
5 Wirkstoffen, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Gelmassen, gegebenenfalls in Anwesenheit der Wirkstoffe. Als Wirkstoffe können Biozide, Pharmazeutika, etherische Öle, Duftstoffe, Farben, Reinigungsmittel, Alterungsschutzmittel, Gleit- und Antistatikmittel und andere
10 eingesetzt werden. Die Gelmassen können als Abform- oder Eingußmassen oder als wirkstoffhaltige Formteile mit Depotwirkung der Wirkstoffe Verwendung finden.

Gele auf wäßriger Basis werden seit Jahren in vielen technischen Bereichen verwendet (s. z.B. R.L. Whistler,
15 Industrial Gums, Academic Press, Inc., New York, 1973 und DE-AS 2 347 299). Eine besonders interessante Eigenschaft der Gele besteht darin, daß sie eine hohe

- Abformgenauigkeit aufweisen. Dies wird dazu genutzt, um Formkörper zu doublieren. Dabei wird der abzuformende Körper mit der gelbildenden Masse umgossen. Nach der Gelbildung wird der Formkörper entnommen.
- 5 Man erhält eine Gelform, deren Hohlraum dem Volumen des Formkörpers entspricht. Als Doubliermasse wird z.B. im Dentalbereich ein Agar-Agar-Gel verwendet. Solche Massen weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf:
- 10 a) Die Gelierung dauert lange und muß unter bestimmten Verfahrensbedingungen erfolgen,
 - b) die Elastizität des Gels ist für die Entformung von dünnen Stegen und Hinterschnitten nicht hoch genug und
 - 15 c) die Dimensionsstabilität ist nicht befriedigend; bei offener Lagerung der Gelform tritt bereits nach sehr kurzer Zeit infolge der Wasserverdunstung eine Veränderung der Proportionen ein.
- Weiterhin sind wasserfreie Abformmassen, z.B. auf Silikonbasis, bekannt. Sie werden hergestellt, indem
- 20 man ein Vorpolymerisat mit einer geringen Menge an Vernetzungsmittel vermischt. Das abzuformende Modell wird mit dieser Reaktionsmischung umgossen und nach der Aushärtung der Mischung entnommen. Man erhält eine Form mit einem Hohlraum, in der dann Abgüsse des
- 25 Modells hergestellt werden können. Wasserfreie Abformmassen besitzen jedoch folgende Nachteile:

a) Zu hohe Viskosität für die Abformung sehr feiner Vertiefungen und Hinterschnitte in der Oberfläche des Modells und

5 b) zu lange Reaktionszeiten; bei der Verkürzung der Reaktionszeit durch Erhöhung des Vernetzungsmittelsanteils erfolgt eine zu starke Schrumpfung der Form.

10 Wirkstoffe enthaltende Gelmassen mit Depotwirkung, bei denen die Wirkstoffe über einen Zeitraum von Wochen bis Monaten an das umgebende Medium abgegeben werden, sind beispielsweise aus den US-Patentschriften 3 822 238 und 3 975 350 bekannt. Weiterhin ist es aus der DE-OS 25 21 265 bekannt, wasser- und/oder alkoholhaltige Polyurethan-Polyharnstoffgele in Gegenwart von Duftstoffen herzustellen. Hierbei werden 15 Trägermaterialien auf Basis Wasser enthaltender Gele beschrieben, die die vielfältigsten Agentien enthalten können, z.B. Pharmazeutika, Biozide oder Duftstoffe. Derartige Wassergele haben jedoch den Nachteil, daß 20 viele Agentien, z.B. Biozide, durch die Anwesenheit des Wassers relativ schnell zersetzt werden können und somit die Zeit der Wirksamkeit dieser Gele, d.h. der Depoteffekt, stark verkürzt wird. Weiterhin ist bekannt, Wirkstoffe massiven und/oder geschäumten 25 hochmolekularen Polyurethanen zu inkorporieren (CH-PS 289 915). Derartige hochmolekulare Polyurethane haben jedoch den Nachteil, daß ein hoher Anteil der inkorporierten flüssigen Agentien in Folge des durchgängig hochmolekularen Aufbaus und/oder zu hohem Hart-

segmentanteil im Polyurethan verbleibt und damit für die Depotwirkung verloren ist. Feste aktive Agentien können nur sehr begrenzt eingesetzt werden; nicht-flüchtige Festsubstanzen wandern nicht heraus und leichtflüchtige feste Agentien können nur für sehr kurze Zeit und in sehr geringer Menge herausdiffundieren.

Es wurden nun neuartige Gele auf Basis von Polyolen gefunden, die eine hohe Abformgenauigkeit aufweisen, ohne mit den genannten Nachteilen behaftet zu sein. Die Gele werden erhalten, indem man ein oder mehrere höherfunktionelle, höhermolekulare Polyole in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffen mit einer solchen Menge an organischen Di- und/oder Polyisocyanaten umsetzt, daß eine Isocyanatkennzahl von etwa 15 - 60 resultiert. Unter "Isocyanatkennzahl" soll im folgenden das Äquivalenzverhältnis $(\text{NCO}/\text{OH}) \times 100$ verstanden werden.

Wie gefunden wurde, entstehen nur dann erfindungsgemäße, elastische Gele, die aus einer kovalent vernetzten Polyurethanmatrix und einem oder mehreren darin fest (d.h. ohne die Gefahr eines störenden Ausschwitzens) gebundenen Polyolen aufgebaut sind, wenn die miteinander reagierenden Isocyanat- bzw. Polyolkomponenten eine gewisse Mindestfunktionalität aufweisen und wenn das bzw. die Polyole im wesentlichen frei von Anteilen mit einer OH-Zahl von mehr als 112 bzw. einem Molekulargewicht unterhalb von 800, vorzugsweise unterhalb von 1000 sind.

Es wurde nun auch überraschend gefunden, daß man Gelmassen mit verbesserter Depotwirkung, gleichmäßiger Wirkstoffabgabe, hoher Wirkstoffkonzentration, guter Stabilität der Wirkstoffzusätze und guter Migrationsfähigkeit der Wirkstoffe erhält, wenn man Wirkstoffe als Zusatzstoffe bei der PU-bildenden Reaktion in höhermolekularen Polyolen löst bzw. dispergiert und Di- und/oder Polyisocyanate, sowie Katalysatoren und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe zumischt, wobei die noch zu nennenden Voraussetzungen einzuhalten sind.

Die Vorteile der neuartigen Gelmassen liegen darin, daß in der nur teilweise vernetzten Polyurethanmatrix ein hoher Anteil an höhermolekularen Polyolen vorliegt, welcher die Migration und Abgabe der Wirkstoffe nach außen ermöglicht und steuert.

Die gegebenenfalls wirkstoffhaltigen Gele werden erhalten, indem man ein oder mehrere höherfunktionelle, höhermolekulare Polyole, gegebenenfalls in Gegenwart der Wirkstoffe und gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren und üblichen Füll- und Zusatzstoffen für Polyurethane, mit einer solchen Menge an organischen Di- und/oder Polyisocyanaten umsetzt, daß eine Isocyanatkennzahl von etwa 15 bis 60, vorzugsweise 20 bis 55, besonders bevorzugt 25 bis 45, resultiert. Unter "Isocyanatkennzahl" soll im folgenden das Äquivalenzverhältnis $(\text{NCO/OH}) \times 100$ verstanden werden.

Wie gefunden wurde, entstehen nur dann erfindungsgemäße, elastische und hinreichend dimensionsstabile Gele, die aus einer kovalent vernetzten Polyurethanma-

trix und einem oder mehreren darin fest (d.h. ohne die Gefahr eines störenden Ausschwitzens) gebundenen Polyolen aufgebaut sind, wenn die miteinander reagierenden Isocyanat- bzw. Polyolkomponenten eine gewisse Mindestfunktionalität aufweisen, polyfunktioneil sind, und wenn die Polyole im wesentlichen frei von Anteilen mit einem Molekulargewicht unterhalb von 800, vorzugsweise unterhalb von 1000 sind.

Gegenstand der Erfindung sind somit wasserfreie, gegebenenfalls wirkstoffhaltige Gele bestehend aus

- (1) 15-62 Gew.-%, bevorzugt 20-57 Gew.-%, besonders bevorzugt 25-47 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), einer hochmolekularen Matrix und
- (2) 85-38 Gew.-%, bevorzugt 80-43 Gew.-%, besonders bevorzugt 75-53 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), eines in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen flüssigen Dispersionsmittels, sowie gegebenenfalls
- (3) 0-100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), an Füll- und/oder Zusatzstoffen, sowie gegebenenfalls Katalysatoren für die polyurethanbildende Reaktion,

welche dadurch gekennzeichnet sind, daß

- a) die hochmolekulare Matrix ein kovalent vernetztes Polyurethan ist und
- b) das flüssige Dispersionsmittel aus einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, vorzugsweise zwischen 1700 und 6000, und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 28 und 84, besonders bevorzugt zwischen 30 und 56, besteht, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen keine Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800; vorzugsweise keine unter 1000, enthält, und
- c) gegebenenfalls 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,75 bis 25 Gew.-%, an Wirkstoffen als Zusatzstoffe in der wirkstoffhaltigen Gelmasse enthalten sind.

Bevorzugt sind solche Gele obiger Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 20 bis 57 Gew.-% der hochmolekularen Matrix und 80 bis 43 Gew.-% des flüssigen Dispersionsmittels bestehen und daß die hochmolekulare Matrix ein Umsetzungsprodukt aus einem oder mehreren Polyisocyanaten und einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen und einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112 ist, wobei das Produkt aus NCO-Funktionalität der Polyisocyanate und OH-Funktionalität der Polyhydroxylverbindungen mindestens 5,2 beträgt.

Die bevorzugten Gele sind auch dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Dispersionsmittel eine oder mehrere Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 1700 bis 6000 und einer OH-Zahl von 28 bis 84 ist, wobei die Gele zusätzlich dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Wirkstoffe aus der Gruppe Biozide, Pharmazeutika, Naturstoffe wie etherische Öle, Duftstoffe, Farben, Detergentien und Waschlilmittel, Stempel- und Druckfarben, Alterungsschutzmittel, Gleitmittel und Antistatika, Reinigungs- und Pflegemittel, Antifoulingmittel und Holzschutzmittel, sowie Pflanzennährstoffe, Frischhaltungsmittel und Wachstumsregulatoren enthalten.

Die erfindungsgemäßen Gele können, wie schon erwähnt, in überraschend einfacher Weise durch direkte Umsetzung von Polyisocyanaten mit den genannten höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart der Wirkstoffe, in einem Isocyanatkennzahlbereich von ca. 15 bis 60, vorzugsweise 20 bis 45, besonders bevorzugt 25 bis 40, hergestellt werden, sofern die polyurethanbildenden Komponenten (Polyisocyanate und Polyhydroxylverbindungen) zusammen polyfunktionell sind, d.h. sofern das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und (wie unten auf Seite 9 beschrieben zu berechnende) Polyol-Funktionalität größer als 5,2, vorzugsweise $\geq 6,2$, besonders bevorzugt ≥ 8 ist, d.h. daß z.B. eine oder mehrere, mehr als bifunktionelle Komponenten in die Polyurethanbildungsreaktion eingesetzt werden. Andernfalls entstehen keine Gele aus kovalent vernetzter Polyurethanmatrix und nicht umgesetzten Polyolen, sondern die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten, flüssigen OH-Präpolymere.

Im allgemeinen müssen die polyurethanbildenden Komponenten umso höherfunktionell sein, je niedriger die Isocyanatkennzahl liegt, wobei das eingesetzte Polyol primäre und/oder sekundäre OH-Gruppen aufweisen kann.

5 Im Falle der Verwendung von Gemischen von Polyolen mit primären und sekundären OH-Gruppen ist zu beachten, daß die primären Hydroxylverbindungen bevorzugt mit der Isocyanatkomponente reagieren, so daß unter "Funktionalität der Polyolkomponente" dann im wesentlichen

10 die OH-Funktionalität des primären Polyols zu verstehen ist. Zur Berechnung der Isocyanatkennzahl soll im Sinne der vorliegenden Erfindung jedoch jeweils die Gesamtmenge der Polyolkomponente herangezogen werden.

Bei der Herstellung der Polyurethanmatrix soll das

15 Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und, wie oben beschrieben, zu berechnender Polyol-Funktionalität mindestens 5,2, vorzugsweise mindestens 6,2, insbesondere mindestens 8, besonders bevorzugt sogar mindestens 10, betragen.

20 Ein Funktionalitätsprodukt von 5,2 wird beispielsweise bei dem erfindungsgemäß obersten Kennzahlbereich von ca. 60 erreicht, wenn man eine Polyolkomponente mit der Funktionalität von 2,6 und ein Diisocyanat einsetzt.

25 Im Falle einer Isocyanatkennzahl von 50 und rein primärer und sekundärer Polyolkomponente sollte das Produkt der Funktionalitäten mindestens 6,2, vorzugsweise 8 be-

tragen; im Falle einer Isocyanatkennzahl von 30 und rein primärer oder sekundärer Polyolkomponente, mindestens 9, vorzugsweise mindestens 10. Näheres ist in dieser Hinsicht den Ausführungsbeispielen zu entnehmen.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls wirkstoffhaltigen, im wesentlichen wasserfreien Gelmassen, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) ein oder mehrere Di- und/oder Polyisocyanate mit
 - 10 b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112,
 - c) gegebenenfalls 0,1 bis 50 Gew.-% an Wirkstoffen,
 - d) gegebenenfalls Katalysatoren für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen,
 - 15 e) sowie gegebenenfalls aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen
- umsetzt, wobei die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 50 liegt,
- 20 das Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan-bildenden Komponenten mindestens 5,2 beträgt und
- die Polyhydroxylverbindungen im wesentlichen frei an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800 sind.

Ein bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polyhydroxylverbindungen ein Molekulargewicht zwischen 1700 und 6000 aufweisen, das Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan-bildenden Komponenten mindestens 6,2 beträgt und daß gegebenenfalls 0,5 bis 35 Gew.-% an Wirkstoffen in Polyolverbindungen gelöst oder dispergiert verwendet werden.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Wirkstoffe aus der Gruppe der Biozide, Pharmazeutika, Naturstoffe wie etherische Öle, Duftstoffe, Farben, Detergentien und Waschlösungsmittel, Stempel- und Druckfarben, Alterungsschutzmittel, Gleitmittel und Antistatika, Reinigungs- und Pflegemittel, Antifoulingmittel und Holzschutzmittel, sowie Pflanzennährstoffe, Frischhaltungsmittel und Wachstumsregulatoren verwendet werden, welche frei von reaktiven Gruppen sind, die unter den Bedingungen der Gelbildung weitgehend oder vollständig unter Fixierung reagieren.

Die Konsistenz der erfindungsgemäßen Gele kann zwischen einem gelee- oder gallertartigen und einem mehr oder minder hochelastischen Zustand liegen. Dieser breite Bereich wird, wie in den Ausführungsbeispielen erläutert ist, bei Variation der Isocyanatkennzahl und der Funktionalität der Ausgangskomponenten überstrichen.

Es ist besonders überraschend, daß die erfindungsgemäßen Gele außerordentlich stabil sind. Auch nach längerer Lagerung tritt keine wesentliche Phasentrennung auf.

nung ein. Das Dispersionsmittel Polyol ist also sehr fest im Gel festgehalten. Durch geeignete Auswahl der Mischungspartner können Gele erhalten werden, bei denen eine Abgabe des Dispersionsmittels auch bei
5 Temperaturen von 50 bis 100°C nicht erfolgt. Infolge der Unlöslichkeit in Dimethylformamid kann man davon ausgehen, daß die Polymerketten in den erfindungsgemäßen Gelen mindestens teilweise kovalent vernetzt sind, während der
10 restliche Teil der Polymerketten bzw. der freien Polyole über Nebenvalenzkräfte oder mechanische Verschlaufungen gebunden sind. Es erscheint sehr überraschend, daß offenbar ein Großteil der Polyole auch nach der Reaktion mit Polyisocyanaten noch ohne Polyurethanbildung in der Polyurethanmatrix vorliegt, da er als solcher
15 z.B. extrahiert werden kann.

Das bzw. die Polyole erfüllen, wie erläutert, neben ihrer Funktion als Aufbaukomponente für die Polyurethanmatrix zusätzlich gegebenenfalls noch die Rolle des Dispersionsmittels, das auch für die Löslichkeit, Migration und Abgabe der Wirkstoffe aus dem Gel eine
20 wesentliche Rolle spielt.

Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden höhermolekularen Polyolen handelt es sich vorzugsweise um die in der Polyurethanchemie an sich bekannten, bei Raumtemperatur oder wenig oberhalb flüssigen Polyhydroxy-
25 polyester, -polyether, -polythioether, -polyacetale, -polycarbonate oder -polyesteramide des oben angegebenen Molekulargewichtsbereichs, OH-Zahlbereichs und OH-Funktionalität.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich drei- und vierwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Polycarbonsäuren und deren Derivate seien genannt: Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydro- oder Hexahydrophthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Maleinsäureanhydrid, di- und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester.

Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4 und/oder -2,3, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, und Sorbit, Formit, Methylglykosit, ferner Di-, Tri-, Tetra- und höhere Poly-ethylen-, Poly-propylen-, sowie Poly-butylen-Glykole in Frage.

Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ϵ -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

- 5 Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens 2, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von
- 10 Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren, oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise Ethylenoxid und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch
- 15 oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, Succrose, Formit oder Formose, sowie 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Ethylendiamin oder Ethanolamin hergestellt.
- 20 Auch OH-Gruppen aufweisende Polythioether, Polybutadiene, Polyacetale, Polycarbonate oder Polyesteramide sind einsetzbare Ausgangsprodukte. Auch bereits Urethan- und/oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen, sowie gegebenenfalls modifizierte
- 25 natürliche Polyole, wie Ricinusöl, sind geeignet.

Erfindungsgemäß können gegebenenfalls auch Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind.

- 30 Derartige Polyhydroxylverbindungen werden z.B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwi-

schen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den obengenannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt.

Auch die durch Vinylpolymerisate modifizierten Polyhydroxylverbindungen, wie sie z.B. die Polymerisation von Styrol und/oder Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern oder Polycarbonatpolyolen erhalten werden, sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

Vertreter der genannten erfindungsgemäß zu verwendenden höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders - Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32 - 42 und Seiten 44 - 54 und Band II, 1964, Seiten 5 - 6 und 198 - 199, ferner im Kunststoff-Handbuch Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45 bis 71, sowie in der DE-OS 29 20 501, Seite 17 bis Seite 24 aufgeführt. Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen, z.B. Mischungen von Polyethern und Polyestern, eingesetzt werden.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyhydroxy-polyether der genannten Art mit 2 bis 6, besonders bevorzugt mit etwa 2 bis 3 Hydroxylgruppen vom Molekül und einem statistisch

oder segmentiert eingebauten Ethylenoxidgehalt von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 15, besonders bevorzugt mit mindestens 20 Gew.-%, als höhermolekulare Polyole eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden
5 Polypropylenetherpolyole mit mindestens 20 Gew.-% Ethylenoxid, bei denen mindestens 15 Gew.-% der OH-Endgruppen primäre Hydroxylgruppen sind.

Der Gehalt an Polyolen in der erfindungsgemäß zu verwendenden, gelbildenden Mischung beträgt etwa 80 - 99
10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 85 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gelbildenden Mischung aus Polyurethanausgangskomponenten.

Bei den in den erfindungsgemäßen Gelen zu verwendenden
15 organischen Di- und/oder Polyisocyanaten handelt es sich um die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Di- bzw. Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs
20 Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136 beschrieben werden, wobei die Diisocyanate als Monomere oder in modifizierter Art, z.B. biuretisiert, allophanatisiert, carbodiimidisiert, trimerisiert oder polyolmodifiziert, Verwendung finden können.

25 Beispielhaft seien genannt: 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, ferner Cyclobutan-1,3-

diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Stellungs- und/oder Stereoisomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-tri-methyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-Hexahydro-
5 toluylendiisocyanat, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Stellungs- und/oder Stereoisomeren, ferner 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylen-
10 diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, sowie beliebige Gemische ihrer Isomeren, und Naphthylen-1,5-diisocyanat.

Ferner kommen beispielsweise in Frage: Triphenylmethan-
4,4',4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylenpolyiso-
15 cyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate, perchlorierte Arylpolyisocyanate, Carbodiimidgruppen aufweisende Polysocyanate, Norbornandiisocyanate, Allophanatgruppen
20 aufweisende Polyisocyanate, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyiso-
25 cyanate, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, Umsetzungsprodukte der o.g. Isocyanate mit Acetalen und polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate in Betracht. Diese für die Umsetzung
30 geeigneten Polyisocyanate werden eingehend in der DE-OS 29 20 501, Seite 13, Zeilen 13 bis Seite 16,

Zeile 2 beschrieben. Bevorzugte aromatische Di- und Triisocyanate sind 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und ihre modifizierten Typen, sowie ihre mit tri- und tetrafunktionellen Polyolen hergestellten mehrfunktionellen Derivate oder Trimerisierungsprodukte.

Bevorzugte Polyisocyanate sind z.B. 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Methylcyclohexan-2,4- und/oder -2,6-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanate und ihre biuretisierten oder trimerisierten polyfunktionellen Derivate.

Alle obengenannten Di- und/oder Polyisocyanate können auch in beliebigen Gemischen eingesetzt werden.

15 Der Gehalt an Di- und/oder Polyisocyanaten in den gelbildenden Mischungen aus Polyolen und Polyisocyanaten beträgt ca. 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

20 Bei den zur Gelbildung zu verwendenden Katalysatoren für die Reaktion zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppen handelt es sich vorzugsweise um solche der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Art, z.B. tertiäre Amine, wie Triethylamin, N-Tetramethylethyldiamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N,N-Dimethylbenzylamin, N-Methyl-N'-dimethylaminoethyl-

piperazin, Pentamethyldiethylentriamin, oder auch als Katalysatoren bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin und Aldehyden (Formaldehyd) oder Ketonen (Aceton) und Phenolen in Frage, ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silicium-Bindungen, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethylamino-methyl-tetramethyl-disiloxan. Erfindungsgemäß kommen auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren verwendet werden, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-ethylhexoat und die Zinn-(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat in Betracht. Weitere geeignete Katalysatoren sind in der DE-OS 29 20 501 auf den Seiten 29, Zeile 5 bis Seite 31, Zeile 25 beschrieben.

Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,05 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, eingesetzt. Selbstverständlich können alle Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäß gegebenenfalls als Zusatzstoffe einzusetzende Wirkstoffe können beispielsweise folgende Substanzgruppen bzw. Substanzen eingesetzt werden:

1. Biozide, wie z.B. Bakterizide, Fungizide, Algizide, Herbizide, Viruszide, Larvizide, Nematizide, Ektoparasitizide wie Tickizide oder Insektizide.

2. Pharmazeutika und/oder hautpflegende und -schüt-
zende Mittel, wie z.B. Antimykotika, Antiallergi-
ka, Antirheumatika, Antiseptika, Lokalanästhetika,
durchblutungsfördernde Mittel, Venenmittel, Wund-
5 behandlungsmittel, Juckreiz-stillende Mittel
und Dermatika; weiterhin Feuchtigkeit enthaltende
Agentien, UV-Strahlen absorbierende Substanzen,
Bakteriostatika, Kosmetika sowie desodorisierende
10 Substanzen wie Halogenphenole oder Salicylsäure-
derivate oder desinfizierende Substanzen.
3. Naturwirkstoffe, wie etherische Öle, z.B. Eukalyp-
tusöl, Menthöl, Lockstoffe (Pheromone), Vi-
tamine oder Enzyme.
4. Duftstoffe natürlicher oder synthetischer Art,
15 worunter etherische Öle, Parfums oder Riechstoffe
aus bekannten duftenden Einzelkomponenten oder
Kompositionen zu verstehen sind, z.B. Anisöl,
Bergamotteöl, Kampferöl, Nelkenöl, Lemongras-
öl, Lavendelöl, Pfefferminzöl, Rosenöl oder Zimt-
20 öl; weitere geeignete Komponenten sind in der
DE-OS 25 21 265 angeführt.
5. Stempel- und Blockfarben, bzw. Tinte und Malstifte
auslöschende Substanzen..
6. Reinigungs- und Pflegemittel für Leder und Kunst-
25 stoffe, z.B. gegebenenfalls gefärbte Wachse,
Fleckentfernungsmittel.

7. Alterungsschutzmittel, z.B. Antioxidantien wie Dodecylgallat oder tert.-Butyl-substituierte Phenole, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Antistatika wie ethoxylierte Alkylphenole und Konservierungstoffe.
- 5 8. Pflanzennährstoffe wie anorganische Salzgemische, ferner Frischhaltemittel für Blumen und Wachstumsregulatoren.
9. Antifoulingmittel und Holzschutzmittel: z.B. Pulver von Kupfer-, Quecksilber- oder Zinn-Verbindungen, sowie Pentachlorphenole und Dinitrophenole.
- 10 10. Detergentien und Waschlilmittel, wie Alkylarylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettalkohol-Ethylenoxid-Addukte, Weichspülmittel, Formspülmittel, Schaumdämpfer und Aufheller.
- 15 11. Fotohärtbare Gemische.

Der Gehalt an Wirkstoffen in den erfindungsgemäßen Gelmassen beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 35 Gew.-% und besonders 0,75 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelmasse (Komponenten 1-4). Es kann jedoch bei sehr aktiven Zusatzstoffen, z.B. Pheromonen, auch niedriger (z.B. < 0,01 %) sein.

Eine mögliche Begrenzung der Art der einzusetzenden Wirkstoffe ergibt sich bei solchen Wirkstoffen, welche so reaktive chemische Gruppen enthalten, daß

sie unter den Bedingungen der gelbildenden Polyurethanreaktion weitgehend oder vollständig fixiert werden und bleiben und die Wirkstoffe nicht mehr zu entweichen in der Lage sind.

- 5 Als in den erfindungsgemäßen Gelen gegebenenfalls zusätzlich enthaltene Füll- und Zusatzstoffe sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Stoffe zu verstehen, wie z.B. Füllstoffe, Pigmente und Kurzfasern auf anorganischer und organischer Basis, Metallpulver, färbende Agentien wie Farbstoffe und Farbpigmente, wasserbindende Mittel, oberflächenaktive Substanzen wie Silikone, ferner Flammenschutzmittel oder flüssige Streckmittel mit einem Siedepunkt über 150°C. Als organische Füllstoffe seien beispielsweise 10 Schwerspat, Kreide, Gips, Soda, Titandioxid, Zeolithe, Quarzsand, Kaolin, Ruß und Mikroglaskugeln genannt. Von den organischen Füllstoffen können z.B. Pulver auf Basis von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Harnstoff-Formaldehyd und Polyhydrazodicarbonamid eingesetzt werden. Als Kurzfasern kommen z.B. Glasfasern 20 von 0,01 bis 1 mm Länge oder Fasern organischer Herkunft, z.B. Polyester-, Polyamid-, Aramid- oder Kohlenstoff-Fasern in Frage. Metallpulver, wie z.B. Eisen- oder Kupferpulver, können ebenfalls mitverwendet werden. Zur Einfärbung der Gele können nicht- 25 migrierende Farbstoffe und Farbpigmente auf organischer oder anorganischer Basis verwendet werden. Als oberflächenaktive Substanzen seien z.B. Zellulosepulver, Aktivkohle und Kieselsäurepräparate genannt. Als Flammenschutzmittel können z.B. Natrium- 30 polymethaphosphate zugesetzt werden. Als flüssige

5 Streckmittel bzw. Weichmacher können die üblichen Verbindungen mitverwendet werden, z.B. Alkyl-, Alkoxy- oder Halogen-substituierte aromatische Verbindungen, wie Dodecylbenzol, ortho-Dichlorbenzol, chloriertes Paraffin oder Dodecylsulfonsäureester. Weiterhin
10 können als flüssige Streckmittel auch höhermolekulare Polyole eingesetzt werden, deren Hydroxylgruppen verethert, verestert oder urethanisiert sind. Der Gehalt an diesen Streck- und Füllstoffen beträgt bis zu 50 %, vorzugsweise unter 25 %, bezogen auf die Summe aus
1 + 2.

15 Für die Formulierungen der dem jeweiligen Anwendungszweck angepaßten erfindungsgemäßen Gelmassen können weiterhin die unterschiedlichsten Hilfsmittel mitverwendet werden. Sollen z.B. Pharmazeutika den erfindungsgemäßen Gelen inkorporiert werden, so können Resorptionshilfsmittel wie Phosphorlipide, Löslichkeitsverbesserer wie Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, Emulgatoren wie Glycerinfettsäureester, Spreitmittel wie Silikonöle, Fettsäureester
20 oder Triglyceride, sowie hautpflegende Substanzen wie 2-Octyl-dodecanol bei der Gelbildung mit zugesetzt werden.

25 Bei Biocid-haltigen Formulierungen, die feste Wirkstoffe enthalten sollen, ist es vorteilhaft, gegebenenfalls Spreitmittel und insbesondere Weichmacher, wie Dibutylphthalat, bei der Gelbildung zuzusetzen.

- Als Spreitmittel kommen z.B. folgende Substanzen in Betracht:
Silikonöle verschiedener Viskosität, Fettsäureester wie Laurinsäurehexylester, Dipropylenglykolpelargonat, Ester verzweigter Fettsäuren mittlerer Kettenlänge
5 mit gesättigten C₁₆-C₁₈-Fettalkoholen, wie Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Capryl-/Caprinsäure-
ester von gesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C₁₂ bis C₁₈, Isopropylstearat, Ölsäuredecylester, wachsartige Fettsäureester wie Adipinsäurediisopropyl-
10 ester, Triglyceride, wie Capryl-/Caprinsäuretriglycerid, Triglyceridgemische mit Pflanzenfettsäuren der Kettenlänge C₈ bis C₁₂ oder anderen speziell ausgewählten natürlichen Fettsäuren, Partialglyceridgemische oder Monoglyceride, ferner Fettalkohole, wie
15 Isotridecyl-Alkohol, 2-Octyl-dodecanol oder Oleylalkohol, oder Fettsäuren wie Ölsäure oder Stearinsäure. Besonders gut spreitende Öle sind Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Isopropylpalmitat, Laurinsäurehexylester, Ölsäuredecylester, Dibutylstearat, Dibutylsebacat, Paraffinöl, Ethylhexyl-palmitat/-stearat,
20 bzw. Iso-tridecyl-stearat.

Die Gesamtmenge an Füll- und Zusatzstoffe, einschließlich der Wirkstoffe soll 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe PU-Matrix und Dispersionsmittel, nicht überschreiten.

- 25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen, wirkstoffhaltigen Gelmassen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich vorgenommen werden. Die Arbeitsweise hängt u.a. von der Form ab, die man den erfindungsgemäßen Gelen im Hinblick auf ihre Anwendung geben möchte.

Man kann nach dem One-shot- oder dem Prepolymer-Verfahren arbeiten. Beim One-shot-Verfahren werden alle Komponenten, d.h. Polyole, Di- und/oder Polyisocyanate, Wirkstoffe, Katalysatoren und gegebenenfalls weitere Füll- und Zusatzstoffe auf einmal zusammen-
5 gegeben und intensiv miteinander vermischt, wobei die Wirkstoffe vorzugsweise in den Polyolkomponenten gelöst oder dispergiert werden.

Beim Prepolymerverfahren sind zwei Arbeitsweisen möglich. Entweder stellt man zunächst ein Isocyanat-Prepolymer her, indem man einen entsprechenden Anteil der Polyolmenge (+ Wirkstoff) der gesamten, für die Gelbildung vorgesehenen Isocyanatmenge umsetzt, und fügt
10 dann dem erhaltenen Prepolymer die restliche Menge an Polyol (gegebenenfalls weitere Wirkstoffe), sowie gegebenenfalls weitere Füll- und Zusatzstoffe zu und mischt intensiv, oder man setzt die gesamte, für die Gelbildung vorgesehene Menge an Polyol (+ Wirkstoff) mit einem Teil der Polyisocyanatmenge zu einem OH-
15 Prepolymer um und mischt anschließend die restliche Menge an Polyisocyanat zu.
20

Eine erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Arbeitsweise ist eine Variante aus dem One-shot-Verfahren und dem OH-Prepolymer-Verfahren. Hierbei werden das Polyol
25 bzw. Polyolgemisch, die Wirkstoffe, gegebenenfalls die Füll- und Zusatzstoffe, der Katalysator und zwei verschiedene Diisocyanate in einem Schuß zusammengegeben und intensiv vermischt, wobei ein Di- oder

Polyisocyanat aromatischer und ein Di- und/oder Polyisocyanat aliphatischer Natur ist. Man kann davon ausgehen, daß durch die stark unterschiedliche Reaktivität der beiden Polyisocyanate zunächst ein Hydroxyl-Prepolymer entsteht, das sodann innerhalb von Minuten mit dem anderen Polyisocyanat unter Gelbildung reagiert. Es werden hierdurch Gele mit besonders hoher Zähigkeit erhalten.

Bei diesen Verfahrensweisen kann die Förderung, Dosierung und Mischung der Einzelkomponenten oder Komponentengemische mit den für den Fachmann in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen.

Für den Fachmann besonders überraschend ist es, daß auch bei relativ niedrigen Isocyanatkennzahlen (z.B. 30) und einer Polyolkomponente mit einheitlich reaktiven OH-Gruppen (so daß keine selektive Reaktion eines Teils der Polyolkomponente mit dem Polyisocyanat zu erwarten ist) Gele mit einer hochmolekularen, vernetzten, in Dimethylformamid unlöslichen Matrix und nicht bloß durch Urethangruppen modifizierte flüssige Polyole (OH-Prepolymere) erhalten werden.

Es ist dabei zur Erzielung einer guten Matrixstruktur vorteilhaft, die Umsetzung zwischen den Polyolen und den Polyisocyanaten bei relativ niedrigen Temperaturen, z.B. unter 50°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, durchzuführen.

Will man für die Anwendung z.B. Formteile herstellen, so ist die diskontinuierliche Arbeitsweise anzuraten. Soll das erfindungsgemäße Polyurethangel jedoch in Stücken geeigneter Abmessungen hergestellt werden, 5 dann ist eine kontinuierliche Verfahrensweise oft günstiger. In diesem Fall produziert man zunächst eine endlose Folie oder Platte, die man anschließend in einzelne Stücke zerteilen kann.

Bei der kontinuierlichen Herstellung kann das gegebenenfalls 10 falls Wirkstoff enthaltende gelfähige Gemisch auch, bevor es durch die Gelbildung erstarrt, gesprüht, gegossen oder gerakelt werden. Hierbei kann das gelfähige, wirkstoffhaltige Gemisch auf die verschiedenartigsten Materialien auf Basis von natürlichen oder syn- 15 thetischen Rohstoffen aufgebracht werden, z.B. auf Matten, Vliese, Gewirke, Gestricke, Schaumfolien, Kunststoff-Folien bzw. -platten, oder in gewünschte Formen eingegossen werden.

Die Bedingungen während der Gelbildung lassen sich 20 auch in der Weise variieren, daß man entweder kompakte oder geschäumte Gele erhält. Wird z.B. Luft in das gelfähige Gemisch eingeschlagen, so erhält man Schaumgele.

Man kann die Erfindung auch zum Abformen von Gegen- 25 ständen durch Umgießen des abzuformenden Körpers mit einer gelbildenden Masse und Entnahme des Formkörpers nach der Gelbildung, benutzen. Diese Verwendung ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Körper mit einer Mischung aus

- a) einem oder mehreren Di- und/oder Polyisocyanaten,
- b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit
einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000,
vorzugsweise zwischen 1700 und 6000, und einer
5 OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise
zwischen 28 und 84, besonders bevorzugt zwischen
30 und 56,
- c) gegebenenfalls Katalysatoren für die Reaktion
zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie
10 gegebenenfalls
- d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll-
und Zusatzstoffen

gegebenenfalls in mehrere Schichten mit gegebenenfalls
unterschiedlicher Zusammensetzung umgießt, wobei diese
15 Mischung im wesentlichen frei ist an Hydroxylver-
bindungen mit einem Molekulargewicht unter 1000, die
Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt und das
Produkt der Funktionalitäten der polyurethanbil-
denden Komponenten mindestens 5,2, vorzugsweise 6,2,
20 insbesondere 8, besonders bevorzugt 10, beträgt.

Die Anwendung der Gele geschieht nach den in der
Abform- bzw. Doubliertechnik üblichen Methoden. Hier-
bei kann das gelfähige Gemisch, bevor es durch die
Gelbildung erstarrt, gegossen oder auch gesprüht
25 werden. Das Gel kann auch durch die verschieden-

- artigsten Materialien auf Basis natürlicher oder synthetischer Rohstoffe, wie z.B. Vliese, Gewirke, Gestricke, Gewebe, Schaumfolien, Platten oder Matten, verstärkt werden, wobei die Materialien im Inneren
- 5 des Gels oder als äußere Schicht auf das Gel angebracht werden können. Die Gelmasse kann auch in Schichten nacheinander auf das abzuformende Modell aufgebracht werden. Hierbei wird auf das Modell zur genauen Abformung zunächst eine kompakte Gelschicht aufgetragen.
- 10 Sodann kann als zweite Schicht z.B. mit Luft stark angereicherte gelfähige Masse aufgebracht werden, die zu einem Schaumgel führt und dadurch das Gewicht der Gelformen verringert. Als zweite Schicht kann andererseits auch ein füllstoffhaltiges Gel zur Verstärkung
- 15 der herzustellenden Gelform aufgetragen werden.

Die erfindungsgemäßen Gele eignen sich zur genauen Abformung von Modellen aus den unterschiedlichsten Materialien, wie z.B. aus Gips, Holz, Beton, Stahl, Kunststoffen wie Epoxiden oder Polyurethanen, Stein,

20 Keramik oder Metallen wie Kupfer und Eisen, sowie von Knochen, Gelenken, Gebiß- und Zahnformationen.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Polyol-Gele gegenüber bekannten wasserfreien Abformmassen, wie z.B. Massen auf Silikonbasis, liegt in der

25 niedrigeren Viskosität der gelbildenden Mischung. Dadurch werden auch sehr feine Vertiefungen in der Modelloberfläche abgeformt. Ein weiterer Vorteil der

neuen Gele ist, daß sie kürzere Reaktionszeit aufweisen und somit eine schnellere Entformung des abzuformenden Modells ermöglichen. Die Herstellung einer einen Hohlraum enthaltenden Form erfordert somit
5 weniger Zeitaufwand.

Die erfindungsgemäßen Polyol-Gele unterscheiden sich durch ihre höhere Elastizität vorteilhaft von wäßrigen Gelen, wie z.B. Agar-Agar-Gel. Dadurch wird auch die Abformung von dünnen Stegen und Hinterschnitten einwandfrei ermöglicht; ein Einreißen der Gelform beim Entfernen des abzuformenden Modells tritt nicht auf.
10

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Gele gegenüber Gelen auf Wasserbasis liegt in der Dimensionsstabilität bei offener Lagerung.

15 Die erfindungsgemäßen Polyolgele können weiterhin als Eingußmassen für medizinische und biologische Präparate, wie zum Beispiel Käfer, Schmetterlinge, innere Organe und Gewebeproben, verwendet werden. Die bisher hierfür eingesetzten Kunstharze z.B. auf Basis von Epoxidharzen
20 weisen verschiedene Nachteile auf, insbesondere zu hohe Wärmeentwicklung und zu hoher Schrumpfung; andererseits zeigen Naturstoffgele, wie Gelatine, eine unzureichende Langzeitkonsistenz, d.h., nach Monaten kann bereits ein Zerfall der Gele erfolgen.

25 Die erfindungsgemäßen Gele zeichnen sich für diese Anwendung insbesondere dadurch aus, daß sie klardurch-

sichtig und nicht vergilbend sind und über Monate und Jahre die Gelkonsistenz erhalten bleibt.

- Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen Gele aufgrund ihrer hohen Elastizität verwenden als stoßabsorbierende Elemente, wie z.B. für Sicherheitsstoßdämpfer bei Aufzugsanlagen oder für Autostoßstangensysteme, als druckverteilende Elemente, wie z.B. für Abpolsterungen von Prothesen gegenüber Körperteilen oder für Druckwalzen, als wasserquellbare Elemente, wie z.B. für die Abdichtung von Schachtwänden im Tiefbau oder für defekte Rohrleitungen gegen das Eindringen von Wasser sowie für Schaltersysteme von automatisch arbeitenden Wasserberieselungsanlagen, als Füllsubstanz für Brustprothesen, als Einbettungs- bzw. Umhüllungssubstanz von Lichtleitfasern für die optische Nachrichtenübertragung sowie von Flüssigkristallen für beispielsweise Anzeigeflächen, als Dämmmaterial für Körperschall beispielsweise im Automobilsektor oder Maschinenbau und als Füllmaterial für Heißkompressen oder Kaltkompressen für medizinische Anwendungen.
- Die Anwendung der erfindungsgemäßen, gegebenenfalls wirkstoffhaltigen Gelmassen kann in den verschiedensten Formen, wie z.B. als Granulat, Folie, Platte, Block, Stab oder Formteil, erfolgen. Die Wahl hängt vom jeweiligen Anwendungszweck und der gewünschten Abgabekonzentration der Wirkstoffe ab. Hierbei können die Wirkstoffe über Wochen und Monate aus den erfindungsgemäßen Gelen herausdiffundieren und in Abhängigkeit von ihrer Flüchtigkeit an die Gasphase und/oder bei Kontakt der erfindungsgemäßen Gelmassen mit

festen oder flüssigen Materialien bzw. Substanzen (z.B. die Tierhaut oder Wasser) an die kontaktierten Materialien abgegeben werden.

Die erfindungsgemäßen wirkstoffhaltigen Gele eignen
5 sich zur längerfristigen Abgabe der inkorporierten
Wirkstoffe zu den unterschiedlichsten Anwendungs-
zwecken, wie z.B. als dermatologische Substanzen
enthaltende Pflaster zur Befestigung auf der Haut,
als insektizidhaltige Bänder und Platten zur Be-
10 kämpfung von Fliegen und Ungeziefer, z.B. zur Be-
seitigung von Zecken und Flöhen an Tieren, als
duftstoffhaltige Platten und Formteile zur Beduf-
tung von Räumen, als desodorisierende Masse zur Über-
tragung auf die Haut, als Druck- oder Stempelplatten
15 geringer Trocknungstendenz, als Schuhputzmittel zum
Auftragen von Farbe und Wachsen, als insektizidhal-
tiger Baumring gegen Insekteneinwirkung, als Gleit-
mittel mit Antistatikwirkung und anderes mehr.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit die Ver-
20 wendung von wirkstoffhaltigen Gelen als Wirkstoffträger
mit Depdwirkung

dadurch gekennzeichnet, daß sie zu längerfristigen
Abgabe der Wirkstoffe aus den Gelformteilen
in Form von duftstoffhaltigen Formteilen zur Beduftung
25 von Räumen, in Form von insektizidhaltigen Formteilen
zur Bekämpfung von Fliegen und Ungeziefer, in Form von
desodorisierenden Formteilen zur Übertragung auf die Haut,
oder in Form von dermatologische Wirkstoffe enthaltenden

Pflastern oder in Form von Druck- und Stempelplatten geringer Trocknungstendenz eingesetzt werden.

5 Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen wirkstoffhaltigen Gele gegenüber den wasserhaltigen Wirkstoffgelen ist eine höhere Stabilität von hydrolyseanfälligen aktiven Reagentien, wie z.B. Insektiziden, Pflanzenschutzmitteln, Duftstoffen oder Pharmazeutika während der Lagerung und des Wirkungszeitraumes
10 der Gele.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der neuen Gelmassen ist, daß auch inkorporierte feste bzw. schwerflüchtige Wirkstoffe herauswandern und damit über einen längeren Zeitraum wirksam sein können, wenn
15 sie eine gewisse Löslichkeit in den Polyolen als Dispergiermittel aufweisen. In dieser Hinsicht stellen die erfindungsgemäßen Gele eine wertvolle Verbesserung gegenüber solchen massiven und geschäumten Polyurethane dar, bei deren Herstellung die reaktiven Komponenten
20 in Mengen, die einer Isocyanatkennzahl von 70 bis 200 entsprechen, eingesetzt werden, und bei welchen keine wesentlichen Mengen an freien Polyolen den erfindungsgemäßen Effekt bewirken können, sondern im Gegenteil die hohe Vernetzungsdichte das Auswandern von festen
25 Wirkstoffen behindert.

Versuchsteil

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung. Mengenangaben sind als Gewichtsprocente bzw. Gewichtsteile zu verstehen, sofern nichts anderes angegeben ist.

In den Beispielen wurden die folgenden Polyisocyanate bzw. Polyole eingesetzt:

Polyisocyanat 1:

1,6-Hexamethylen-diisocyanat

10 Polyisocyanat 2:

Handelsübliches biuretisiertes 1,6-Hexamethylen-diisocyanat mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,6, einem NCO-Gehalt von 21 % und einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von ca. 700 (Desmodur^R N der Bayer AG).

Polyisocyanat 3:

Isomerengemisch aus 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Toluylen-diisocyanat.

Polyisocyanat 4:

20 Durch Präpolymerisierung mit Tripropylenglykol verflüssigtes 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan; mittlere

betmar languages

ic • Urdu • Swedish • Danish • German • French • Italian • Spanish • Japanese • Chinese • Russian • Dutch • Icelandic • Norwegian • Czech • Tagalog • Greek • Vietnamese • Let

ABSTRACT from EUROPEAN PATENT NO. 0-057-839 A1

Gel masses; containing active substances where appropriate, based on a polyurethane matrix and high molecular weight polyols, method for producing same, and use of same

The invention relates to largely anhydrous gel masses, containing active substances where appropriate, with depot action where appropriate, comprising a polyurethane matrix and high molecular weight polyols as dispersion agent and, where appropriate, active substances, a method for producing the gel masses, in the presence of the active substances where appropriate. biocides, pharmaceuticals, etheric oils, odorous substances, dyes, detergents, preservatives, lubricants, anti-static agents, and other substances can be used as active substances. Also described is the use of the gel masses as casting or filling masses, as well as active-substance carriers with depot effect.

The method is characterized in that caused to react are

- a) one or more di- and/or polyisocyanates
- b) one or more polyhydroxyl compounds with a molecular weight of between 1,000 and 12,000 and an OH number between 20 and 112
- c) 0.1 to 50 wt.% of active substances, relative to a – c,
where appropriate
- d) catalysts for the reaction between isocyanate and hydroxyl groups, and
where appropriate
- e) fillers and additives, known per se from polyurethane chemistry,

whereby the isocyanate figure is between 15 and 60, the product of functionalities of polyurethane-forming components is at least 5.2, and the polyhydroxyl compounds are largely free of hydroxyl compounds with a molecular weight below 800.

WE HEREBY CERTIFY THAT THIS IS
A TRUE AND CORRECT TRANSLATION
ACCORDING TO OUR KNOWLEDGE

ON 12/20/2001

BETMAR LANGUAGES, INC.

MEMBER ATA

SIGNED *[Signature]*

NCO-Funktionalität 2,05, NCO-Gehalt 23 %.

Polyisocyanat 5:

Präpolymer aus 159 Teilen Polyisocyanat 3 und 1200 Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 28, hergestellt durch
5 Anlagerung von 60 Teilen Ethylenoxid und 40 Teilen Propylenoxid an Glycerin.

Die in den Beispielen verwendeten Polyether-Polyole sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. TMP steht in der Tabelle für Trimethylolpropan; PG für 1,2-
10 Propylenglykol; Gly für Glycerin und PE für Pentaerythrit.

	Polyol Nr.	Propylenoxid %	Ethylenoxid %	Starter- molekül	OH- Zahl	OH- Funktio- nalität
5	1	80	20	TMP	36	3
	2	100	-	PG	56	2
	3	45	55	TMP	56	3
	4	100	-	TMP	56	3
	5	90	10	TMP	56	3
10	6	85	15	TMP	56	3
	7	83	17	TMP	34	3
	8	100	-	Sorbit	46	6
	9	40	60	Gly	28	3
	10	100	-	TMP/PG (84:16)	46	2,75
15	11	100	-	PE	45	4
	12	50	50	PG	56	2
	13	80	20	PG	28	2
	14	82	18	TMP	35	3
	15	63	37	Sorbit	30	6

20 Polyol 16 ist ein teilverzweigter Polyester aus Adipin-
säure, Diethylenglykol und TMP. Mittleres Molekular-
gewicht: ca. 2000; mittlere OH-Funktionalität: 2,3.

Beispiel 1

80 Teile des Polyethers (1), 15 Teile Methylbutyrat als Duftstoff, 1,2 Teile Dibutylzinndilaurat und 4 Teile Polyisocyanat (2) werden innerhalb 1 Minute intensiv
5 vermischt. Nach 15 Minuten bildet sich ein elastisches Gel. In Form eines Formkörpers wie z.B. eines Kegels, einer Platte oder einer Rosennachbildung, kann dieses Gel zur längerfristigen Beduftung von Schränken, Räumen, Automobilen oder Müllbehältern verwendet werden.
10

Beispiel 2

10 Teile Polyether 1, 40 Teile Polyether 2 und 8 Teile eines Parfumöls (aus 60 Gew.-% Isobornylacetat und 40 Gew.-% des Anlagerungsproduktes von 10 Mol Ethylen-
15 oxid an 1 Mol Nonylphenol, 50 Teile Polyether (3) und 0,15 Teile K-Sorbinat, 1,5 Teile Dibutylzinndilaurat und 6 Teile Polyisocyanat (2) werden innerhalb 1 Minute intensiv vermischt. Nach 15 Minuten bildet sich ein klares, elastisches Gel, dessen Oberfläche
20 klebfrei ist und das als Duftstoffspender zur Luftverbesserung in Räumen benutzt werden kann. Das Duftstoffgel behält seine Struktur und Wirksamkeit über Monate bei.

Beispiel 3

25 Analog zu Beispiel 2 wird ein Gel hergestellt aus 10 Teilen Polyether 4, 50 Teilen Polyether 5, der 4 Teile

des Parfumöls von Beispiel 2 enthält, 40 Teilen Polyether (6), der 0,18 Teile Natriumbenzoat als Bakterizid enthält, 1,5 Teilen Dibutylzinndilaurat, und 6 Teile Polyisocyanat (2).

5 Beispiel 4

100 Teile Polyether (3), 5 Teile Triethylenglykoldimethylether, 8 Teile Duftöl 83/117 (Dufrichtung Zitrone; Produkt der Fa. Colgate Palmolive Peet Inc., USA), 2,5 Teile Dibutylzinndilaurat und 8 Teile Polyisocyanat (2) werden intensiv vermischt und in eine offene Form bis zu einer Höhe von 3 mm gegossen. Man erhält eine 3 mm starke Gelfolie, die in 1,5x10 cm große Streifen zerschnitten wird. Ein derartiger Streifen kann am Innenteil des Deckels einer Verpackung befestigt werden, die 4 bis 5 kg Waschmittelpulver enthält. Auf diese Weise erzielt man eine Beduftung des Waschmittels, ohne das die Gefahr einer Zerstörung des Duftstoffes durch die Bestandteile des Waschmittels (Oxydationsmittel) besteht.

20 Beispiel 5

3500 Teile Polyether (3), der 350 Teile Pentachlorphenol enthält, 700 Teile Polyether 7, der 14 Teile K-Sorbinat enthält, 2800 Teile Polyether 2, dem 50 Teile eines hochmolekularen Polyethylenoxids zuge-mischt sind, und 35 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat werden in einem Rührkessel bei 22°C homogen gemischt.

Die Mischung wird mittels einer Zahnradpumpe einem statischen Mischer zugeführt. Aus einem getrennten Vorratsbehälter werden diesem Mischer mittels einer weiteren Zahnradpumpe gleichzeitig 4 73 Teile Polyisocyanat (2) so zugeführt, daß zu jeder Zeit das Mischungsverhältnis der Komponenten gleich ist und dem Verhältnis der Gesamtmengen entspricht. Die aus dem statischen Mischer ausfließende weißlich-trübe Lösung wird in eine quadratische Umhüllung gegossen. Nachdem die Gelbildungsreaktion abgeschlossen ist, wird ein weiches, formbeständiges, unter Druck deformierbares Gel erhalten, das als desodorisierender Gelstift zur Verhinderung von Schweißgeruch durch bakterielle Zersetzung benutzt werden kann.

15 Beispiel 6

75 Teile Polyether (1), 20 Teile o,o-Dimethyl-o-(2,2-dichlorvinyl)-phosphorsäureester (DDVP, Insektizid), 1,2 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat und 3,8 Teile Polyisocyanat 2 werden innerhalb von 1 Minute intensiv vermischt. Nach ca. 10 Minuten bildet sich ein elastisches Gel, das in Form eines Streifens, der in einen perforierten Kunststoffbehälter gesteckt ist, als insektizides Gel zur längerfristigen Begasung der Atmosphäre, z.B. zur Bekämpfung von Ungeziefer oder von Kakerlaken in Küchen, benutzt werden kann.

Beispiel 7

1000 Teile Polyether 8, der 100 Teile des Insektizids DDVP (s. Beispiel 6) enthält, 25 Teile Polyisocyanat (3)

und 30 Teile Dibutylzinndilaurat werden mit Hilfe eines Laborrührers mit einer Rührscheibe bei Raumtemperatur innerhalb von 1 Minute intensiv vermischt. Man erhält ein weiches, elastisches, formstabiles Gel, das sich
5 unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt.

Beispiel 8

100 Teile Polyether 9, 4,0 Teile Hexachlorophen und
0,48 Teile p-Hydroxybenzoesäure-ethylester enthaltend,
10 werden mit 5,0 Teilen Polyisocyanat 4 und 2,8 Teilen Dibutyl-zinn-dilaurat zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel umgesetzt. Das Gel eignet sich zum Bestreichen von Haut zur Verhinderung von bakteriellen Schweißzersetzungen.

15 Beispiel 9

100 Teile Polyether (1) mit einer Temperatur von 70°C, 30 Teilen 2-Isopropoxyphenyl-N-methyl-carbamat (ein Insektizid), 60 Teile Isopropylmyristat, 5 Teile Permethrinsäure-pentafluorbenzylester (ein Insektizid),
20 2 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat, 0,3 Teile Eisenoxid-Pigment und 5,5 Teile Polyisocyanat (2) werden intensiv vermischt. Das Reaktionsgemisch wird in eine offene Form, die mit Synthetikleder ausgelegt ist, bis zu einer Schichtdicke von 5 mm gegossen. Nach
25 der Erhärtung zum Gel werden 15 mm breite Streifen geschnitten, die aus einer Lederdekorschicht und einer wirkstoffhaltigen Gelschicht bestehen. Diese

Streifen werden mit einer Schnalle versehen und lassen sich dann als Halsbänder gegen Flöhe und Zecken bei Haustieren wie Katzen oder Hunden verwenden.

Beispiel 10

- 5 Analog zu Beispiel 1 werden unter Variation der OH- bzw. NCO-Funktionalität der Ausgangskomponenten Gele hergestellt, wobei die Isocyanat-Kennzahl jeweils 50 betrug. Die Eigenschaften der so erhaltenen Gele sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; "flüssig"
- 10 bedeutet, daß infolge zu niedriger Funktionalität noch keine Gelstruktur ausgebildet wurde (nicht erfindungsgemäß). Als Isocyanatkomponente werden Polyisocyanat (1), Polyisocyanat (2) bzw. Gemische daraus mit der angegebenen mittleren NCO-Funktionalität ver-
- 15 wendet; die Polyolkomponenten bestanden aus den Polyolen 10 bzw. 11 bzw. 1:1-Gemischen von 2 und 10 bzw. 10 und 11, im Polyol werden jeweils 5 Gew.-% Lavendelöl als Duftstoff eingesetzt.

Le A 20 843

**) erfahrungsgemäß bevorzugt

Es werden Duftträgergele erhalten.

Beispiel 11

Analog zu Beispiel 10 wurde die Abhängigkeit der Gelkonsistenz von der Funktionalität für die Isocyanatkennzahl 30 untersucht. Als Hydroxylkomponenten wurden die Polyole 10, 11, 8 bzw. ein 1:1-Gemisch aus 11 und 8 verwendet, wobei die Polyole jeweils 4 Gew.-% Lavendelöl enthalten.

Funktionalität:		2,75	4	4,8	6
NCO .. OH					
10	2				flüssig
	2,1				sehr weich*
	2,15				flüssig weich**
	2,2				sehr weich* weich-hart**
	2,3				sehr weich* hart**
15	2,4		flüssig	weich**	hart**
	2,8	flüssig	sehr weich*	weich**	hart*
	3,6	sehr weich*	weich**		

*) erfindungsgemäß

**) erfindungsgemäß bevorzugt

20 Es werden Duftträgergele erhalten, welche eine langdauernde Riechstoffabgabe zeigen.

Beispiel 12

In Analogie zu Beispiel 10 wurde die Abhängigkeit der Gelkonsistenz von Isocyanatkennzahl und NCO-Funktionalität untersucht. Als Polyolkomponente wird ein 1:1-Gemisch der Polyole 2 und 12 eingesetzt, welche 10 Gew.-% Lavendelöl als Duftstoff enthalten. Als Isocyanatkomponenten dienen Gemische der Polyisocyanate 1 und 2 in der angegebenen mittleren NCO-Funktionalität.

10	Funktionalität: NCO/ Kennzahl	2,6	2,8	3,0	3,2
	55 Vergleich	sehr weich			
	52,5	flüssig			
	50	erfindungs-	sehr weich	weich**	
15	47,5 gemäß	(flüssig)	sehr weich*	weich**	hart**

*) erfindungsgemäß

**) erfindungsgemäß bevorzugt

Beispiel 13

Abhängigkeit der Gelkonsistenz von der NCO-Funktionalität bei konstanter Isocyanatkennzahl (50) und OH-Funktionalität (3).

Versuch 1: Polyolkomponente: Polyol 6

Isocyanatkomponente: Verschiedene Gemische aus Polyisocyanaten 1 und 2.

Versuch 2: Polyolkomponente: Polyol 4/Polyol 6 (1:1),
 (8 Gew.-% Buttersäuremethylester als Duft-
 stoff enthalten);
 Isocyanatkomponente: wie Versuch 1.

5	NCO-Funktionalität	Versuch 1	Versuch 2
	2	flüssig	flüssig
	2,1	flüssig	sehr weich-weich
	2,2	sehr weich *	weich **
	2,3	weich **	weich-hart **
10	2,4	weich-hart **	hart **
	2,6	hart **	hart *
	2,8	hart **	sehr hart *

*, **: Bedeutung sh. Beispiel 12

Beispiel 14

15 Abhängigkeit der Gelkonsistenz vom Mischungsverhältnis
 Polyether mit primären Hydroxylgruppen/Polyether mit
 sekundären Hydroxylgruppen. Die Polyole enthielten
 10 Gew.-% Methylbutyrat.

Isocyanatkennzahl: 35

20 Isocyanatkomponente: Polyisocyanat 2

Die Gele wurden analog zu Beispiel 1 hergestellt.

Versuch	Polyol 6 (%)	Polyol 4 (%)	Gelkonsistenz *)
1	0	100	sehr weich
2	5	95	weich
3	15	85	weich bis hart
5 4	25	75	hart
5 5	35	65	sehr hart
6	45	55	hart
7	75	25	hart
8	100	0	weich bis hart

10 Beispiel 15

Für Versuch von Beispiel 14 wurde untersucht, wieviel des (praktisch nicht mitreagierenden) Polyols 4 bei sonst gleicher Rezeptur (10 Gew.-% Methylbutyrat im Polyolgemisch) dem Reaktionsansatz zugesetzt werden kann, so daß noch ein Gel erhalten wird. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, liegt die Grenze der Gelbildung für die gewählten Ausgangskomponenten bei einer Zusammensetzung, die (theoretisch berechnet) 28 Gew.-% Polyurethanmatrix und 72 Gew.-% freiem Polyol entspricht. Extraktionsversuche des Polyols zeigen praktisch Ergebnisse wie theoretisch berechnet.

Rezeptur (Teile)

	Polyol 6	35	35	35	35	35
	Polyol 4	65	100	105	120	150
	Polyisocyanat 2	7	7	7	7	7
5	Dibutylzinndilaurat	3	3	3	4	5
	% Polyurethanmatrix	38	29	28	25	21

10	Konsistenz	sehr hartes Gel *	sehr weiches Gel *	sehr weiches Gel **	Gel- teil- chen in Flüssig- keit	flüssig
----	------------	-------------------------	--------------------------	---------------------------	--	---------

*) und **) Bedeutung wie in Beispiel 12

Beispiel 16

15 Beispiel 15 wurde für Versuch 7 aus Beispiel 14 wiederholt. Die Grenze der Gelbildung lag hier bei 27 % Polyurethanmatrix.

Rezeptur (Teile)

	Polyol 6	75	75	75	75	75
	Polyol 4	25	65	75	90	100
	Polyisocyanat 2	7	7	7	7	7
20	Dibutylzinndilaurat	3	4,5	4,5	5	5
	% Polyurethanmatrix	38	28	26	24	22

25	Konsistenz	hartes Gel *	sehr weiches Gel *	sehr weiches Gel, teil- weise flüssig	Gel- teil- chen in Flüssig- keit	flüssig
	*) erfindungsgemäß					

Beispiel 17

Für die Polyisocyanate 2, 3 und 4 wurde untersucht, welche Isocyanatkennzahl mindestens eingehalten werden muß, um bei der Reaktion mit verschiedenen Polyolen (unter Zusatz von 3 Gew.-% Methylbutyrat-Riechstoff) nach der Arbeitsweise von Beispiel 1 ein Gel zu erhalten: Die gefundenen Grenzwerte der Isocyanatkennzahl sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

10	Polyisocyanat	Nr./	4	3
	Polyol Nr.	2		
	8	20	30	32
	15	18	35	37
	11	30	45	47
	3	25	55	60
15	9	25	55	65
	10	32	65	70
	12	40	-	-
	13	50	50	52
	16	20	50	52

Beispiel 18

100 Teile Polyether 1 mit einer Temperatur von 70°C,
25 Teile 2-Isopropoxyphenyl-N-methyl-carbamat (Insek-
tizid), 10 Teile 3-Phenoxy-4-fluor- -cyanobenzyl-2,2-
5 dimethyl-3-/2-(4-chlorphenyl)-2-chlorvinyl/-cyclopro-
pancarboxylat (Insektizid), 2,5 Teile Dibutylzinndi-
laurat und 5,5 Teile Polyisocyanat 2 werden intensiv
vermischt. Das erhaltene Gel kann in Form von Platten,
Streifen oder Formkörpern an Nutztieren, wie Rindern,
10 in geeigneter Weise am Schwanz, Hals, an den Hörnern
oder Ohren (Ohrmarken) befestigt werden. Auf diese
Weise sind die Tiere wochenlang gegen zahlreiche
schädliche tierische Parasiten (Ektoparasiten) ge-
schützt.

15 Beispiel 19

100 Teile Polyether 1, 15 Teile Diphenyl-acetylenyl-
imidazolyl-methan (Algizid), 2 Teile Dibutylzinn-
dilaurat und 5 Teile Polyisocyanat 2 werden intensiv
vermischt. Nach 15 Minuten erhält man ein elastisches
20 Gel. Ein derartiges Gel ist zur Beschichtung von z.B.
Schiffen, Seetonnen oder Kaimauern im Unterwasser-
bereich geeignet, um den Bewuchs von Algen, Seepocken,
Miesmuscheln und anderen Meereslebewesen zu verhin-
dern.

Beispiel 20

100 Teile Polyether 3, 5 Teile Menthol, 2,5 Teile
Dibutylzinndilaurat und 8 Teile Polyisocyanat 2 wer-
den intensiv vermischt. Die erhaltene Reaktionsmi-
15 schung wird auf ein engmaschiges steifes Kunststoff-
gitter aus Polyethylen aufgegossen und erstarrt inner-
halb von 30 Minuten zu einer elastischen Gelmasse.
Ein derartiger Menthol-haltiger Strip kann für medi-
zinische Zwecke (Inhalation von Menthol) verwendet
10 werden.

Beispiel 21

100 Teile Polyether 1, 5 Teile Nonylphenol, 5 Teile
Dodecylbenzyltrimethylammonium-chlorid, 1,5 Teile
Dibutylzinndilaurat und 5 Teile Polyisocyanat 2
15 werden intensiv vermischt. Das Reaktionsgemisch wird
in eine offene Form mit den Abmessungen 1x2x10 cm
gegossen. Der erhaltene Gelstab wird in eine 2x2x10 cm
große Schale gelegt, die im Toilettenbecken in ge-
eigneter Form derart befestigt wird, daß das Gel
20 beim Wasserspülen jeweils stark gewässert wird. Auf
diese Weise läßt sich eine längerfristige Desinfek-
tion des Toilettenbeckens erzielen.

Beispiel 22

100 Teile Polyether 3, 30 Teile Kaliumdichromat/Penta-
25 chlorphenol (1:1), 3 Teile Dibutylzinndilaurat und 8
Teile Polyisocyanat 2 werden intensiv vermischt.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wird auf ein Polyester-
gewebe in 5 mm Stärke aufgetragen, auf welchem das Ge-
misch zu einem Gel erhärtet. Derartig beschichtete
Polyestergewebe können in Form von Bandagen zum Um-
kleiden von Holzmasten im Übergangsbereich Erde/Luft
verwendet werden, um das Holz gegen Fäulnis zu schüt-
zen.

Beispiel 23

100 Teile Polyether 3, 15 Teile Natrium-dodecylbenzol-
sulfonat, 2,5 Teile Dibutylzinndilaurat und 8 Teile
Polyisocyanat 2 werden intensiv vermischt und auf
eine 10 mm starke offenzellige Folie aus Polyurethan-
schaum (Polyesterbasis) gesprüht. Eine derartig im-
prägnierte Folie, aufgeklebt auf einem Schwamm aus
Polyether-Weichschaum, kann zu Reinigungszwecken
verwendet werden.

Beispiel 24

100 Teile Polyether 3 mit einer Temperatur von 40°C,
15 Teile 1-Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkyl-imidazo-
linium-methosulfat (kationische quartäre Imidazolin-
verbindung der Fa. Ashland Chemical, Co., USA; Wäsche-
weichmacher), 0,2 Teile Heliofast-Yellow C.I. No.
11680, 2 Teile Dibutylzinndilaurat und 8 Teile Poly-
isocyanat 2 werden intensiv vermischt. Das erhaltene
Reaktionsgemisch wird in 3 mm starker Schicht auf ein
Polypropylenvlies gegossen. Nach ca. 10 Minuten erhält
man eine elastische Gelschicht. Das gelbeschichtete
Vlies ist zum Weichmachen von Wäsche in Trommeltrock-
nern geeignet.

Beispiel 25

a) Herstellung des Gels

100 Teile Polyether 1 und 5 Teile Polyisocyanat 2,
sowie 1,5 Teile Dibutylzinndilaurat werden innerhalb
von 1 Minute intensiv vermischt. Nach 10 Minuten
erhält man ein trübes, elastisches Gel, das an
seiner Oberfläche klebfrei ist.

b) Herstellung der Hohlform aus Gel

Das nach a) erhältliche gelfähige Gemisch kann
innerhalb einer Zeit von 1-5 Minuten, gerechnet
ab dem Vermischungsbeginn, zum Umgießen von z.B.
einem Formteil aus Gips verwendet werden. Nach
15 Minuten, gerechnet ab dem Vermischungsbeginn,
kann das Gipsmodell entnommen werden. Man erhält
eine Gelform mit einem Hohlraum, dessen Volumen
und Konturen denjenigen des entnommenen Gipsmodells
entsprechen.

Beispiel 26

a) Herstellung des Gels

10 Teile Polyether 1
40 Teile Polyether 2,
50 Teile Polyether 3,
1,5 Teile Dibutylzinndilaurat und
6 Teile Polyisocyanat 2
werden innerhalb von 1 Minute intensiv vermischt.
Nach 15 Minuten bildet sich ein klares, elastisches
Gel, dessen Oberfläche klebfrei ist.

b) Herstellung der Hohlform aus Gel

Das nach a) erhältliche gelfähige Gemisch kann zum Abformen eines Formteils z.B. aus Epoxid verwendet werden. Nach ca. 20 Minuten kann das
5 umgossene Epoxidmodell aus der Gelform entnommen werden. Die Gelform weist einen Hohlraum auf, der in den Konturen identisch mit denjenigen des Epoxidmodells ist.

Beispiel 27

10 Analog zu Beispiel 26 werden ein Gel bzw. eine Hohlform hergestellt aus

- 10 Teilen Polyether 4,
- 50 Teilen Polyether 5,
- 40 Teilen Polyether 6 und
- 15 1,5 Teilen Dibutylzinndilaurat und
- 6 Teilen Polyisocyanat 2.

Beispiel 28

- 3.500 Teile Polyether 3,
 - 700 Teile Polyether 7 und
 - 20 2.800 Teile Polyether 2
- werden bei einer Temperatur von 22°C mittels eines Labormischers mit Rührscheibe zu einer klaren Lösung verrührt. Zu dieser Lösung werden
- 301 Teile Polyisocyanat 2
- 25 unter Rühren zugegeben und gut verteilt. Zu der nun trüben Lösung werden
- 105 Teile Dibutylzinndilaurat
- zugegeben und die Mischung 3 Minuten intensiv vermischt.

Die weißlich trübe Lösung wird in eine vorbereitete, quadratische Umhüllung aus Polyurethanfolie der Folienstärke 0,2 mm mit einer Kantenlänge von 45 cm gegossen und die Folienhülle luftdicht verschweißt. Das so vorgefertigte Gel-Polster wird auf eine ebene Unterlage gelegt und zur Gelreaktion sich selbst überlassen, wodurch das Gel-Polster seine mechanische Endfestigkeit erreicht und vollbelastet werden kann. Es ist ein weicher, formbeständiger, unter Druck deformierbarer Körper. Wird die deformierende Kraft aufgehoben, geht das Gel-Polster in seinen Ausgangszustand zurück.

Beispiel 29

3.500 Teile Polyether 3,
700 Teile Polyether 7,
2.800 Teile Polyether 2 und
35 Teile Dibutylzinndilaurat
werden in einem Rührkessel bei 22°C homogen gemischt. Die Mischung wird mittels einer Zahnradpumpe einem statischen Mischer zugeführt. Aus einem getrennten Vorratsbehälter werden diesem Mischer mittels einer weiteren Zahnradpumpe gleichzeitig
473 Teile Polyisocyanat 2
so zugeführt, daß zu jeder Zeit das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten gleich ist und dem Verhältnis der Gesamtmengen entspricht.

Die aus dem statischen Mischer ausfließende weißliche trübe Lösung wird in eine quadratische Umhüllung gegossen und daraus, wie in Beispiel 28 beschrieben, ein Gel-Polster in Form eines Kissens hergestellt.

Beispiel 30

1.000 Teile Polyether 1,
50 Teile Polyisocyanat 2 und
15 Teile Dibutylzinndilaurat
5 werden mit Hilfe eines Laborrührers mit Rührscheibe
bei Raumtemperatur innerhalb von 1 Minute intensiv
vermischt. Nach 10 Minuten erhält man ein trübes,
elastisches, formstabiles Gel, das sich unter dem
Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren
10 läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen
Ausgangszustand wieder einnimmt.

Beispiel 31

1.000 Teile Polyether 8,
25 Teile Polyisocyanat 3 und
15 30 Teile Dibutylzinndilaurat
werden mit Hilfe eines Laborrührers mit einer Rührscheibe
bei Raumtemperatur innerhalb von 1 Minute intensiv ver-
mischt. Man erhält ein weiches, elastisches, formstabiles
Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden
20 Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der
deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder
einnimmt.

Beispiel 32

1.000 Teile Polyether 8,
25 45 Teile Polyisocyanat 4 und
30 Teile Dibutylzinndilaurat

werden mit Hilfe eines Laborrührers gemäß Beispiel 31 umgesetzt. Man erhält ein weiches, elastisches, formstabiles Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach
5 Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt.

Beispiel 33

1.000 Teile Polyether 9, werden mit
50 Teilen Polyisocyanat 4 und
10 30 Teilen Dibutylzinndilaurat
analog Beispiel 31 zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht verformen läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder
15 einnimmt, umgesetzt.

Beispiel 34

Das Beispiel zeigt die erfindungsgemäße Mitverwendung von Weichmachungsmitteln.

490 Teile Polyether 3,
20 480 Teile Dibutyladipat,
30 Teile Polyisocyanat 2 und
15 Teile Dibutylzinndilaurat
werden gemäß Beispiel 31 zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel umgesetzt, das sich unter dem
25 Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt.

Beispiel 35

Das Beispiel zeigt ebenfalls die erfindungsgemäße Mitverwendung von Weichmachungsmitteln.

- 5 508 Teile Polyether 3,
 450 Teile eines Alkylsulfonsäureesters von Phenol,
 27 Teile Polyisocyanat 2 und
 15 Teile Dibutylzinndilaurat
werden gemäß Beispiel 31 zu einem weichen, elastischen,
formstabilen Gel umgesetzt, das sich unter dem Einfluß
10 einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt
und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen
Ausgangszustand wieder einnimmt.

Beispiel 36

- 15 484 Teile Polyether 3,
 450 Teile Alkylsulfonsäureester von Phenol,
 51 Teile Polyisocyanat 4 und
 15 Teile Dibutylzinndilaurat
werden gemäß Beispiel 31 zu einem weichen, elastischen,
formstabilen Gel umgesetzt, das sich unter dem Einfluß
20 einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt
und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen
Ausgangszustand wieder einnimmt.

Beispiel 37

- 25 Analog zu Beispiel 25 werden unter Variation der OH-
 bzw. NCO-Funktionalität der Ausgangskomponenten Gele

hergestellt, wobei die Isocyanat-Kennzahl jeweils 50 betrug. Die Eigenschaften der so erhaltenen Gele sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; "flüssig" bedeutet, daß infolge zu niedriger Funktionalität noch keine Gelstruktur ausgebildet wurde.

Als Isocyanatkomponente wurden Polyisocyanat 1, Polyisocyanat 2 bzw. Gemische daraus mit der angegebenen mittleren NCO-Funktionalität verwendet; die Polyolkomponente bestand aus den Polyolen 2, 10 bzw. 11 bzw. 1:1-Gemischen von 2 und 10 bzw. 10 und 11.

Funktionalität:						
NCO	OH	2	2,3	2,75	3,25	4
15	2				flüssig	sehr weich
	2,1				sehr weich	weich
	2,2			flüssig	weich	hart
	2,3			sehr weich	weich	
20	2,4			sehr weich		
	2,6		flüssig	weich		
	2,8		sehr weich			
	3,1		weich			
	3,6	flüssig	hart			

25 Beispiel 38

Analog zu Beispiel 37 wurde die Abhängigkeit der Gelkonsistenz von der Funktionalität für die Isocyanat-Kennzahl 30 untersucht. Als Hydroxylkomponente wurden die Polyole 10, 11, 8 bzw. ein 1:1-Gemisch aus 11 und 8 verwendet.

Funktionalität		OH			
NCO		2,75	4	4,8	6
5	2				flüssig
	2,1			flüssig	sehr weich
	2,15			flüssig	weich
	2,2			sehr weich	weich-hart
	2,3			sehr weich	hart
	2,4		flüssig	weich	hart
	2,8		sehr weich	weich	hart
10	3,6	sehr weich	weich		

Beispiel 39

In Analogie zu Beispiel 37 wurde die Abhängigkeit der Gelkonsistenz von Isocyanatkennzahl und NCO-Funktionalität untersucht. Als Polyolkomponente wurde ein

15 1:1-Gemisch der Polyole 2 und 12 eingesetzt, als Isocyanatkomponente Gemische der Polyisocyanate 1. und 2 mit der angegebenen mittleren NCO-Funktionalität.

Funktionalität		NCO			
Kennzahl		2,6	2,8	3,0	3,2
20	55	sehr weich			
	52,5	flüssig			
	50	flüssig	weich		
	47,5	flüssig	sehr weich	weich	hart

Beispiel 40

Abhängigkeit der Gelkonsistenz von der NCO-Funktionalität bei konstanter Isocyanatkennzahl (50) und OH-Funktionalität (3).

- 5 Versuch 1: Polyolkomponente. Polyol 6
Isocyanatkomponente: Gemische aus Polyisocyanaten 1 und 2
- Versuch 2: Polyolkomponente: Polyol 4/Polyol 6 (1:1)
Isocyanatkomponente: wie Versuch 1

10	NCO-Funktionalität	Versuch 1	Versuch 2
	2	flüssig	flüssig
	2,1	flüssig	sehr weich - weich
	2,2	sehr weich	weich
	2,3	weich	weich - hart
15	2,4	weich - hart	hart
	2,6	hart	hart
	2,8	hart	sehr hart

Beispiel 41

- 20 Abhängigkeit der Gelkonsistenz vom Mischungsverhältnis Polyether mit primären Hydroxylgruppen/Polyether mit sekundären Hydroxylgruppen.

Isocyanatkennzahl: 35

Isocyanatkomponente: Polyisocyanat 2

Die Gele werden analog zu Beispiel 25 hergestellt.

Versuch	Polyol 6 (%)	Polyol 4 (%)	Gelkonsistenz
1	0	100	sehr weich
2	5	95	weich
3	15	85	weich-hart
4	25	75	hart
5	35	65	sehr hart
6	45	55	hart
7	75	25	hart
8	100	0	weich-hart

10 Beispiel 42

Für Versuch 5 von Beispiel 41 wurde untersucht, wieviel des (praktisch nicht mitreagierenden) Polyols 4 bei sonst gleicher Rezeptur dem Reaktionsansatz zugesetzt werden kann, so daß noch ein Gel erhalten wird. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, liegt die Grenze der Gelbildung für die gewählten Ausgangskomponenten etwa bei einer Zusammensetzung, die (theoretisch berechnet) 28 % Polyurethanmatrix und 72 % freiem Polyol entspricht.

Rezeptur (Teile)					
Polyol 6	35	35	35	35	35
Polyol 4	65	100	105	120	150
Polyisocyanat 2	7	7	7	7	7
Dibutylzinn- dilaurat	3	3	3	4	5
% Polyurethan- matrix	38	29	28	25	21
Konsistenz	sehr hartes Gel	sehr weiches Gel	sehr weiches Gel	Gelteilchen in Flüssigkeit	flüssig

Beispiel 43

Beispiel 42 wurde wiederholt für Versuch 7 aus Beispiel 41. Die Grenze der Gelbildung lag hier bei ca. 27 % Polyurethanmatrix.

5	Rezeptur (Teile)					
	Polyol 6	75	75	75	75	75
	Polyol 4	25	65	75	90	100
10	Polyisocyanat 2	7	7	7	7	7
	Dibutylzinn- dilaurat	3	4,5	4,5	5	5
	% Polyurethan- matrix	38	28	26	24	22
15	Konsistenz	hartes Gel	sehr weiches Gel	sehr weiches Gel, teilweise flüssig	Gelteilchen in Flüssigkeit	flüssig

Beispiel 44

- 20 Für die Polyisocyanate 2, 3 und 4 wurde untersucht, welche Isocyanatkennzahl mindestens eingehalten werden muß, um bei der Reaktion mit verschiedenen Polyolen nach der Arbeitsweise von Beispiel 25 ein Gel zu erhalten. Die gefundenen Grenzwerte der Isocyanatkennzahl sind
- 25 in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Polyisocyanat Nr.				
5	Polyol Nr.	2	4	3
	8	20	30	32
	15	18	35	37
	11	30	45	47
	3	25	55	60
	9	25	55	65
	10	32	65	70
10	12	40	-	-
	13	50	-	-
	16	20	50	52

Beispiel 45

15 In Analogie zu den Beispielen 25 und 26 wurden mit den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Rezepturen Gele und Abformmassen hergestellt. Der verwendete Weichmacher war Dibutyladipat; der Katalysator Dibutylzinndilaurat.

Le A 20 843

Rezeptur (Teile)

Polyol 14	100	10	80	100	100	50,5	100	50,5
Polyol 3		50						
Polyol 2		40						
Polyol 16			20					
Weichmacher						45	107,5	
Kaolin								45
o-Dichlorbenzol								
Katalysator	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
polyisocyanat 2				2		3	6	3
polyisocyanat 5	5	5,5	7,3		50			
polyisocyanat 4				6				

Patentansprüche

1) Gele, bestehend aus

- 5 (1) 15 - 62 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), einer hochmolekularen Matrix und
- (2) 85 - 38 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), eines in der Matrix durch Nebenvale-
lenzkräfte fest gebundenen flüssigen Disper-
sionsmittels, sowie gegebenenfalls
- 10 (3) 0 - 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), an Füll- und/oder Zusatzstoffen, sowie gegebenenfalls Katalysatoren für die Isocyanat-Polyadditionsreaktion,
- dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 a) die hochmolekulare Matrix ein kovalent ver-
netztes Polyurethan ist und
- b) das flüssige Dispersionsmittel aus einer oder
mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem
Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000
20 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112 be-
steht, wobei das Dispersionsmittel im wesent-
lichen keine Hydroxylverbindungen mit einem
Molekulargewicht unter 800 enthält, und ge-
gebenenfalls

c) 0,1 bis 50 Gew.-% an Wirkstoffen als Zusatzstoffe in der wirkstoffhaltigen Gelmasse enthalten sind.

- 5 2) Gele nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 20 - 57 Gew.-% der hochmolekularen Matrix und 80 - 43 Gew.-% des flüssigen Dispersionsmittels bestehen, und daß die hochmolekulare Matrix ein Umsetzungsprodukt aus einem oder mehreren Polyisocyanaten und einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112 ist, wobei das Produkt aus NCO-Funktionalität der Polyisocyanate und OH-Funktionalität der Polyhydroxylverbindungen mindestens 5,2 beträgt.
- 15 3) Gele nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Dispersionsmittel eine oder mehrere Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 1700 - 6000 und einer OH-Zahl von 28 - 84 ist.
- 20 4) Gele nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Wirkstoffe aus der Gruppe der Biozide, Duftstoffe, Farben, Detergentien und Waschhilfsmittel, Stempel- und Druckfarben, Alterungsschutzmittel, Gleitmittel und Anti-
25 statika, Reinigungs- und Pflegemittel, Anti-foulingmittel und Holzschutzmittel, sowie Pflanzennährstoffe, Frischhaltungsmittel und Wachstumsregulatoren enthalten sind.

- 5) Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls
wirkstoffhaltigen, wasserfreien Gelmassen auf
der Basis von Polyurethangelen, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man
- 5 a) ein oder mehrere Di- und/oder Polyisocyanate
mit
b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen
mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und
12 000 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112,
10 gegebenenfalls
c) 0,1 bis 50 Gew.-% an Wirkstoffen,
gegebenenfalls
d) Katalysatoren für die Reaktion zwischen Iso-
cyanat- und Hydroxylgruppen,
15 sowie gegebenenfalls
e) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten
Füll- und Zusatzstoffen
- umsetzt, wobei die Isocyanatkennzahl zwischen 15
und 50 liegt,
- 20 das Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan-
bildenden Komponenten mindestens 5,2 beträgt und
- die Polyhydroxylverbindungen im wesentlichen frei
an Hydroxylverbindungen mit einem Molekular-
gewicht unter 800 sind.
- 25 6) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die Polyhydroxylverbindungen ein Molekular-
gewicht zwischen 1700 und 6000 aufweisen, als Pro-
dukt der Funktionalitäten der Polyurethan-

bildenden Komponenten mindestens 6,2 beträgt und daß gegebenenfalls 0,5 bis 35 Gew.-% an Wirkstoffen in Polyolverbindungen gelöst oder dispergiert verwendet werden.

- 5 7) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Wirkstoffe aus der Gruppe der Biozide, Pharmazeutika, Naturstoffe wie etherische Öle, Duftstoffe, Farben, Detergentien und Waschlösungsmittel, Stempel- und Druckfarben, Alterungsschutzmittel, Gleitmittel und Antistatika, Reinigungs- und Pflegemittel, Antifoulingmittel und Holzschutzmittel, sowie Pflanzennährstoffe, Frischhaltungsmittel und Wachstumsregulatoren verwendet werden, welche frei von reaktiven Gruppen sind, die unter den Bedingungen der Gelbildung weitgehend oder vollständig unter Fixierung reagieren.
- 10
- 15
- 8) Verwendung von Gelen nach Ansprüchen 1 bis 7 als Abformmaterialien und Eingußmassen.
- 20 9) Verwendung von Gelen nach Anspruch 8 zum Abformen von Gegenständen durch Umgießen des abzuformenden Körpers mit einer gelbildenden Masse und Entnahme des Formkörpers nach der Gelbildung, dadurch gekennzeichnet, daß man den Körper mit
- 25 einer Mischung aus
- a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,

- b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, und einer OH-Zahl zwischen 20 und 11,
- 5 c) gegebenenfalls Katalysatoren für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls
- d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen

10 gegebenenfalls in mehreren Schichten mit gegebenenfalls unterschiedlicher Zusammensetzung umgießt, wobei

diese Mischung im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800,

15 die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt

und das Produkt der Funktionalität der polyurethanbildenen Komponenten mindestens 5,2 beträgt,

die Mischung gelieren läßt und entformt.

- 20 10) Verwendung von wirkstoffhaltigen Gelen nach Anspruch 4, als Wirkstoffträger mit Depotwirkung, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur längerfristigen Abgabe der Wirkstoffe aus den Gelformteilen in Form

von

duftstoffhaltigen Formteilen zur Beduftung von
Räumen,

5

in Form von insektizidhaltigen Formteilen zur
Bekämpfung von Fliegen und Ungeziefer,

in Form von desodorisierenden Formteilen zur
Übertragung auf die Haut,

in Form von dermatologische Wirkstoffe enthaltenden
Pflastern oder

10

in Form von Druck- und Stempelplatten geringer
Trocknungstendenz

eingesetzt werden.